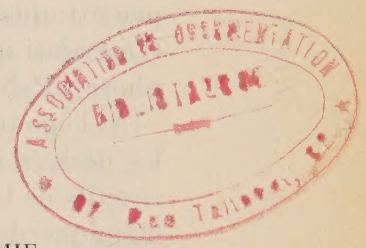
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 MARS 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Charles Jacob** signale à l'Académie la présence de M. **Livio Trevisan**, Président de l'Institut géologique de l'Université de Pise, Directeur du Centre d'Études géologiques des Apennins. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

Notice nécrologique sur Pierre Jolibois,
lue par M. **Paul Lebeau** (*).

M. **Pierre Jolibois** est né à Paris le 23 mai 1884. Après avoir terminé ses études classiques au Lycée Louis-le-Grand, il entra à l'École Polytechnique en 1903. A sa sortie, il accomplit son stage comme sous-lieutenant d'Artillerie coloniale, puis se consacra, dès 1907, à la Recherche scientifique. Attiré plus particulièrement par la Chimie minérale, il commença ses travaux dans le laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences, successivement sous la direction de Henri Moissan, Paul Lebeau et Henry Le Châtelier.

Sa première étude eut pour objet les phosphures métalliques, composés binaires sur lesquels on ne possédait, à cette époque, que très peu de données précises. Il remarqua immédiatement certaines anomalies dans les propriétés du phosphore lui-même, ce qui l'incita à faire une sorte de révision expérimentale de nos connaissances sur les diverses variétés de ce corps. Il montra que l'iode intervenant comme catalyseur fournissait le moyen d'obtenir un nouvel état allotropique à la température de 350°. Dans un examen parallèle des transformations allotropiques de l'arsenic, il fit

(*) Séance du 8 mars 1954.

ressortir l'analogie entre les variétés des deux éléments. En outre, l'étude systématique de la phosphuration de l'étain en tube scellé sous pression de vapeur de phosphore lui révéla l'existence d'un phosphore P_2Sn, et la propriété que possédaient les alliages fondus de phosphure et d'étain, de dissoudre les phosphures d'autres métaux, phosphures relativement peu attaquables que l'on pouvait séparer ensuite par des réactifs appropriés. C'est ainsi qu'il découvrit les phosphures de nickel à haute teneur en phosphore : P_3Ni et P_2Ni.

A l'époque où Jolibois achevait cette première série de recherches, les dérivés organo-magnésiens se rangeaient déjà parmi les plus précieux réactifs de la synthèse organique. Il eut la curiosité de faire l'étude physico-chimique de quelques-uns d'entre eux, ce qui lui fournit une moisson de faits nouveaux, parmi lesquels :

— une réaction de l'iode sur les organo-magnésiens, devenue le principe même de leur dosage;

— la mise en liberté de magnésium métallique par électrolyse du réactif de Grignard, établissant ainsi que les organo-magnésiens en solution éthérée se comportaient comme des électrolytes;

— une préparation nouvelle du carbure de magnésium et celle de son hydrure alors inconnu.

En 1921, Jolibois fut nommé Professeur de Chimie générale et analytique à l'École Nationale Supérieure des Mines, ce qui le mit en possession d'un laboratoire personnel. Il sut grouper autour de lui des élèves qui, grâce à ses qualités d'animateur, devinrent rapidement d'excellents collaborateurs et, plus tard, eux-mêmes des Maîtres. Dès lors il se consacra, avec une activité jamais ralentie, à une série d'études de Chimie générale, et apporta aux problèmes posés des solutions précises par des procédés d'une grande originalité. C'est ainsi qu'il aborda l'examen du phénomène de la prise du plâtre, question très controversée malgré l'intervention antérieure de nombreux auteurs. Il observa :

— que la vitesse de prise du plâtre était plus rapide à froid qu'à chaud;

— qu'elle s'annulait sensiblement vers 90°;

— que la présence du gypse non transformé augmentait la vitesse de prise, prise qui se faisait en deux temps à partir du sulfate anhydre, en un seul à partir du semi-hydrate.

Le rôle catalytique de la vapeur d'eau sur la transformation du plâtre actif en plâtre mort a été également découvert dans son laboratoire.

Par la connaissance de tous ces phénomènes nouveaux, on peut aujourd'hui fabriquer du plâtre en mélangeant, en proportions calculées à l'avance, le gypse, le sulfate semi-hydraté et le sulfate cuit à haute température, et obtenir un produit dont la vitesse de prise et la dureté après durcissement peuvent varier à volonté.

Les phénomènes de précipitation se rangent certainement parmi ceux qui sont le plus souvent effectués par les chimistes, et ils ont, de ce fait, suscité de fréquentes études. Il y apporta, par de minutieuses observations, d'importantes précisions. A l'aide d'un appareil très simple, il obtient presque instantanément un mélange homogène des réactifs précipitants. La phase solide se formant dans un liquide restant comparable à lui-même, d'une expérience à l'autre, et d'un point à l'autre de la solution, la détermination de la nature des phases solides, en fonction de la concentration des liquides précipitants, devient aisée. De la constance de cette composition, dans des conditions de préparation différentes, découlera la conclusion de l'existence de composés définis.

La fécondité de cette méthode apparaît dans les résultats qu'il publia, soit seul, soit avec ses élèves, sur :

— l'établissement des domaines de formation des phosphates de calcium;

— l'existence et la préparation d'un nouveau phosphate de calcium;

— le fractionnement par précipitation d'un mélange de sels;

— l'obtention de nouveaux sels basiques, et la détermination du domaine de formation d'un grand nombre de sels antérieurement connus;

— la possibilité de saisir par l'utilisation des rayons X la forme cristalline des composés au monmet même de leur précipitation.

A cela s'ajoute, depuis une quinzaine d'années, ce qui constitue certainement la partie principale de son œuvre scientifique : l'ensemble de ses belles recherches concernant l'action de l'électricité sur la matière. C'est de là que viennent ses plus importantes découvertes. Il introduisit dans ce domaine, pourtant si fréquemment exploré, des notions entièrement nouvelles, notamment par l'examen de l'influence exercée par des champs électriques intenses sur la formation ou la décomposition de certains corps. En ayant soin de faire intervenir successivement divers facteurs : nature des électrodes, forme des récipients, intensité du courant, capacité du circuit, pression du gaz, il définit les conditions selon lesquelles varie le rendement énergétique de ces décompositions, ce qui permet de les rapprocher des dissociations purement thermiques.

D'autre part, il constata que lorsque des particules métalliques se séparent d'une cathode capable de se pulvériser au cours de la décharge, elles acquièrent un grand pouvoir catalytique et augmentent, d'une manière considérable, la vitesse des réactions en phase gazeuse. Autour d'une cathode de platine, par exemple, un mélange d'azote et d'hydrogène se combine avec production à 100° de quantités d'ammoniac très voisines de celles correspondant à l'équilibre thermodynamique déterminé par le calcul. Il mit en évidence le pouvoir réducteur remarquable de l'hydrogène électrolytique et utilisa l'électrolyse pour le fractionnement de sels

en milieu aqueux, pour la solubilité de sels peu solubles, et il en fit l'application à l'analyse des phosphates de calcium.

Citons encore ses récentes recherches relatives aux oxydes d'uranium, à la production d'alliages de chrome et de fer, de chrome et de manganèse, et à celle du phosphore, à basse température.

Nous ne pouvons nous étendre davantage sur l'œuvre accomplie par Jolibois, dont la description comporte plus de 200 Mémoires ; elle représente bien les qualités maîtresses de celui qui, au génie de l'observation, joignait un esprit critique des plus fertiles. Déjà en 1921, Le Châtelier le classait parmi les chimistes les plus originaux de sa génération.

Lors de la guerre mondiale de 1914-1918, Pierre Jolibois fut mobilisé comme Lieutenant d'Artillerie ; en 1915-1916 il devint Capitaine, commandant la 26e batterie du 33e régiment. Il fut appelé, en 1917, à diriger le laboratoire de la Poudrerie nationale de Bassens où, ayant à s'occuper de la mélinite, il sut préciser les meilleures conditions de fabrication de cet explosif. Notre éminent Confrère, alors le Commandant Caquot, le fit désigner, en 1918, comme Chef du service des bombes d'aviation à la Section de l'Aéronautique militaire. Il avait à lui confier une tâche à la fois urgente et difficile : celle de rechercher pourquoi, au cours des manipulations de bombes destinées à être lancées par avions, de fréquentes explosions prématurées se produisaient, provoquant souvent de graves accidents. Le Capitaine Jolibois sut, en moins de huit jours, découvrir la cause de ces véritables désastres, et, mieux encore, en éviter le retour.

En 1919, il fut choisi comme Chef de la mission française de Contrôle de l'usine d'acide nitrique synthétique de la « Badische Soda und Anilin Fabrik » de Ludwigshafen. Son autorité scientifique indiscutée, sa haute conscience du devoir lui permirent d'être le digne représentant de la France. En 1948, une lourde tâche lui fut encore confiée, celle de la Présidence du Conseil chargé du Contrôle et de la Gestion de l'I.G. Farbenindustrie, tâche dont il s'acquitta à la satisfaction de tous, grâce à la rectitude de son jugement et à son esprit conciliant.

Mais au Savant, s'ajoutait l'homme d'action dont le concours était toujours acquis lorsqu'il jugeait que son rôle pouvait être utile.

En 1937, Jean Perrin lui confia l'organisation de la Section de Chimie minérale du Palais de la Découverte. Peu après, il fut appelé à présider la 3e section du Xe Congrès international de Chimie à Rome. Il était Président de la 2e Section de l'École Pratique des Hautes Études, et faisait partie de la Commission de Chimie du Centre National de la Recherche scientifique, et de son Directoire.

Membre de l'Académie des Sciences depuis 1944, il en avait été plusieurs fois Lauréat.

Un grand nombre d'Académies et de Sociétés savantes françaises et étrangères le comptaient parmi leurs Membres.

Il était titulaire de la Croix de Guerre et Commandeur de la Légion d'Honneur.

Pierre Jolibois ne cessa d'apporter le concours le plus dévoué aux Organismes se rattachant à la sécurité du Pays. Il était Membre du Comité d'action scientifique de la Défense nationale et du Comité scientifique des Poudres.

Ardemment désireux de rendre toujours plus intimes les relations entre la Science et l'Industrie, il participa à la création d'un Centre National de Chimie ayant cet objectif. Il présidait la Section de Chimie minérale de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée.

Grand serviteur de la Science, et grand patriote, il a su mériter, en outre, l'affection de tous.

A sa veuve et à ses enfants, nous adressons les condoléances de l'Académie des Sciences et nous leur exprimons les sentiments de profonde tristesse de tous nos Confrères ([1]).

HYDRAULIQUE. — *Dispositif spécial pour le dégravoiement d'une prise d'eau.* Note de M. **Léopold Escande.**

Description d'un dispositif nouveau permettant d'entraîner hydrauliquement les dépôts formés dans une prise d'eau. Application à l'usine de Pébernat.

Dans les usines hydroélectriques, une disposition souvent adoptée permet de soumettre à des chasses la prise d'eau et un tronçon amont plus ou moins long du canal d'amenée par la manœuvre combinée de deux vannes : la fermeture de la vanne de réglage V_2 isole la partie aval du canal d'amenée cependant que l'ouverture de la vanne de chasse proprement dite V_1 assure la restitution des eaux à la rivière, à l'aval du barrage (*fig.* 1)

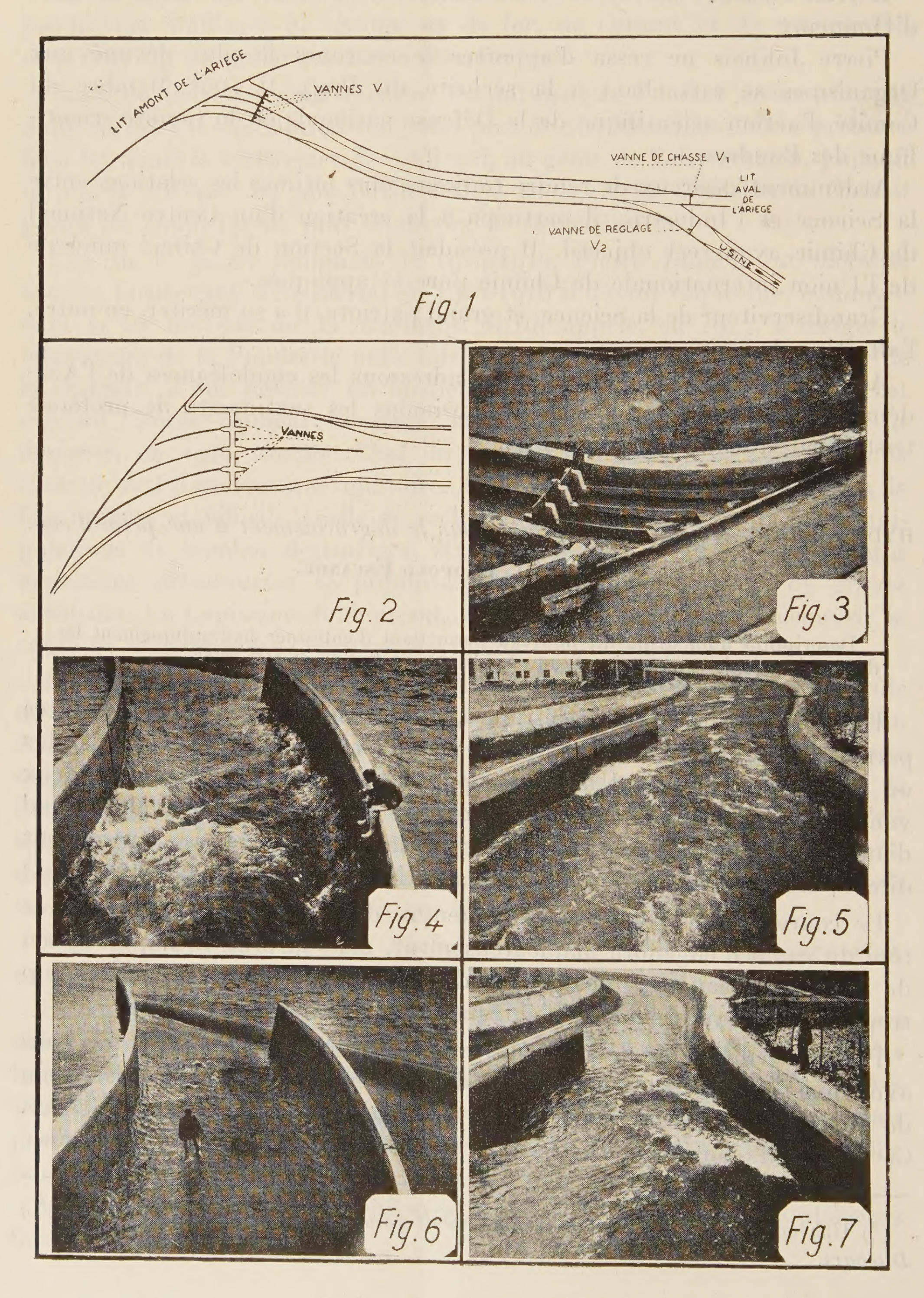
Le courant rapide que cette manœuvre détermine dans le tronçon de tête du canal n'engendre malheureusement, dans la prise d'eau, en raison de la section beaucoup plus grande de celle-ci, que des vitesses beaucoup trop faibles pour provoquer l'entraînement des dépôts.

Pour remédier à ce défaut, nous avons imaginé un dispositif que nous avons mis au point sur un modèle réduit, à l'échelle 1/23, de la prise d'eau de l'usine de Pébernat, équipée sur l'Ariège par l'Électricité de France. Ce dispositif consiste à diviser la prise par des cloisons longitudinales,

---

([1]) Une notice plus détaillée du même auteur paraîtra dans le recueil des *Notices et Discours*.

comme l'indiquent les figures 1, 2 et 3, en plusieurs pertuis élémentaires, dont chacun aboutit à une vanne V, ouverte en grand pendant le fonctionnement normal de l'usine : au moment des manœuvres de chasse,



au contraire, toutes les vannes V sont fermées, à l'exception de l'une d'entre elles, de manière à obliger tout le débit à traverser le pertuis élémentaire correspondant, avec une grande vitesse, en entraînant très rapidement les dépôts : en opérant ainsi successivement pour chacun des pertuis, on obtient le dégravoiement hydraulique complet de toute la prise d'eau, en un temps très bref.

Il convient de remarquer que les cloisons séparant les pertuis, toujours baignées par l'eau sur leurs deux faces, n'ont à supporter que les différences de pression dynamiques et peuvent être réalisées au moyen de simples voiles en béton armé de faible épaisseur (0,20 m à Pébernat).

Nous avons pu vérifier, après la mise en service de l'usine de Pébernat, l'efficacité du dispositif mis au point sur le modèle : les figures 4 et 5 montrent la violence du courant à l'intérieur du pertuis, à l'amont de la vanne V, puis à l'aval de celle-ci et au départ du canal d'amenée.

Nous avons procédé, après dégravoiement complet de la prise, à une expérience particulièrement démonstrative, en plaçant dans un pertuis divers blocs dont l'un pesait 200 kg environ (*fig.* 6) : en moins de 10 mn, le courant de chasse a entraîné tous ces blocs jusqu'au lit aval de l'Ariège, sur une distance de l'ordre de 500 m, sans aucune intervention extérieure. La figure 7 montre le cheminement du bloc à l'aval des vannes V.

RADIOBIOLOGIE. — *Préservation contre les effets létaux des rayons* X, *par les 4-acylpyrogallols, chez la Souris.* Note de MM. **Antoine Lacassagne**, **Jean-François Duplan** et **N. P. Buu-Hoï**.

Des cétones dérivées du pyrogallol, en particulier le 4-décanoylpyrogallol et le 4-lauroylpyrogallol, confèrent à la Souris une préservation efficace contre des doses létales de rayons X.

Dans une certaine limite, on parvient à prémunir, contre les effets nocifs des radiations ionisantes, les tissus vivants en y diminuant la tension de l'oxygène pendant l'irradiation. Cette hypoxie a été obtenue par plusieurs procédés : en suspendant l'apport de l'oxygène par le sang [compression ([1]) ou ligature des vaisseaux ([2])], en irradiant l'animal dans une atmosphère privée d'oxygène ([3]), en introduisant dans l'organisme des substances réductrices ([4]), en produisant une méthémoglobinémie par des agents chimiques ([5]), etc. Nous nous sommes demandés s'il ne serait pas possible de provoquer l'hypoxie

---

([1]) G. Schwarz, *Münch. med. Wschrft.*, 56, 1909, p. 1217.

([2]) J. Jolly, *C. R. Soc. Biol.*, 91, 1924, p. 351.

([3]) A. Lacassagne, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 231.

([4]) J. Loiseleur et F. Baclesse, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 1160.

([5]) J. B. Storer and J. M. Coon, *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 74, 1950, p. 202.

en injectant des molécules organiques possédant une grande affinité pour l'oxygène, et dont le métabolisme serait assez lent pour que la préservation conférée à l'animal soit plus durable que celle obtenue jusqu'à présent au moyen des substances de faible poids moléculaire, telles que la β-mercapto-éthylamine ([6]).

Dans cet ordre d'idées, notre attention a été attirée vers les dérivés polyphénoliques, en particulier ceux du pyrogallol dont on connaît la grande affinité vis-à-vis de l'oxygène. Les expériences ici rapportées concernent les 4-acylpyrogallols. Elles établissent que certaines de ces cétones sont effectivement capables de préserver contre des doses létales de rayons X.

Les souris utilisées appartenaient à la lignée pure XVII, choisie parmi celles entretenues à l'Institut du Radium, parce qu'une des plus radiosensibles. Les animaux des deux sexes, âgés de 60 à 80 jours, pesant de 22 à 25 g, enfermés par groupe de six dans des boîtes en matière plastique, étaient irradiés aux conditions suivantes : 180 kV, 10 mA, 45 cm, 0,3 mm Cu, 66/67 r/min. La dose de 700 r, mesurée dans l'air et ainsi administrée, est létale à 100 % en 10 jours (la DL 95 % est, dans cette lignée, de l'ordre de 550 r). Avant l'irradiation, les animaux recevaient l'injection intrapéritonéale de 0,5 cm³ d'une solution dans l'huile d'olive, des différentes cétones étudiées. Les doses de chacun de ces corps étaient calculées de façon à correspondre sensiblement à 3,4 mg de pyrogallol. Des expériences de référence ont été effectuées à blanc, avec du solvant pur, du pyrogallol et du laurate de sodium. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Substances.	Dose.	Temps entre injection et irradiation (mn).	Nombre de souris	Dose (rœntgen).	Nombre de survivants au 30e j.	Date des décès.
Témoins	–	–	24	700	0	du 5e au 10e j
Huile d'olive	0,5 cm³	5	24	700	0	–
Laurate de Na	6 mg	30	6	700	0	–
Pyrogallol	3,3 »	5	10	700	0	du 5e au 9e j
Pyrogallol	1,7 »	5	10	700	0	du 5e au 10e j
4-caproylpyrogallol	6 »	5	10	770	2	du 7e au 11e j
4-caproyl »	6 »	30	9	700	3	du 6e au 11e j
4-décanoyl »	8 »	60	12	700	5	du 11e au 23e j
4-lauroyl »	9 »	30	10	700	4	du 11e au 24e j

Ainsi des cétones à longue chaîne latérale dérivées de polyphénols, telles que le 4-caproylpyrogallol (I), le 4-*n*-décanoylpyrogallol (II) et le 4-lauroylpyrogallol (III) exercent, chez la Souris, une activité préservatrice durable, vis-à-vis de doses létales de rayons X, à condition d'utiliser des solutions

([6]) Z. M. Bacq et collab., *Arch. int. Physiol.*, 59, 1951, p. 442.

fraîchement préparées et maintenues à l'abri de l'air. Par contre, le pyrogallol lui-même est inactif.

HO—C₆H₂(OH)(OH)—C(=O)—R, { I $R = n.C_5H_{11}$, II $R = n.C_9H_{19}$, III $R = n.C_{11}H_{23}$.

Serait-il possible d'arriver, par la mise en jeu de cétones analogues mais de poids moléculaires encore plus élevés (et par conséquent de métabolisme encore plus ralenti), à réaliser des préservations de longue durée, les seules présentant un intérêt pratique? Des expériences en cours permettront d'apporter une réponse à cette question.

MAGNÉTISME. — *Paramagnétisme et répartition des électrons dans les composés définis* $NiAl_3$, $CoAl_4$, $FeAl_3$, $MnAl_6$ et $CrAl_7$, par MM. **Gabriel Foëx** et **Jules Wucher.**

Poursuivant nos recherches sur la répartition des électrons entre les constituants d'un alliage [1] nous avons étudié les propriétés magnétiques d'un certain nombre de composés définis de métaux de la famille du fer avec l'aluminium.

En se basant sur les règles de Hume-Rothery et sur une étude approfondie de la structure, Raynor [2] est arrivé à la conclusion que les métaux magnétiques, dans les composés $NiAl_3$, $CoAl_4$, $FeAl_3$, $MnAl_6$ et $CrAl_7$, possèdent une valence négative croissant du nickel jusqu'au chrome. H. Jones [3] a donné une interprétation des résultats de Raynor.

Mais ces résultats demandaient à être confirmés par des mesures directes et précisés, spécialement en ce qui concerne le composé hors série $FeAl_3$.

Si la valence négative prévue par Raynor est suffisante pour que la sous-couche des électrons $3d$, responsables du magnétisme, se trouve complétée à 10 électrons, le moment ionique doit être nul et l'on peut s'attendre à observer un paramagnétisme faible et peu variable avec la température [4].

Les alliages ont été préparés au four à haute fréquence, sous vide, à partir de métaux dont la teneur totale en impuretés ne dépassait pas un millième.

Les résultats des mesures magnétiques sont les suivants : pour toutes les substances étudiées le coefficient d'aimantation χ est indépendant du champ.

---

(1) G. Foëx, *Helvetica Physica Acta*, 26, 1953, p. 199; J. Wucher, *Ann. de Phys.*, 7, 1952, p. 317; *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 278.

(2) *Progr. Met. Phys.*, 1, 1949, p. 1.

(3) *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 907.

(4) G. Foëx, *J. Phys. Rad.*, 7e s., 9, 1938, p. 37.

Pour l'aluminium, fondu dans les mêmes conditions que les alliages, χ décroît lentement quand la température s'élève

Al	t°C	15	91	135	185	267	304
	$\chi.10^6$	0,609	0,576	0,564	0,525	0,508	0,493

Les composés $NiAl_3$ et $CoAl_4$ possèdent le paramagnétisme faible et peu variable qui caractérise les couches 3d complètes

$NiAl_3$	t°C	20	86	162	235	312	375
	$10^6\chi$	0,253	0,249	0,236	0,207	0,175	0,131
$CoAl_4$	t°C	15	107	170	242	299	353
	$10^6\chi$	0,214	0,226	0,225	0,228	0,219	0,208

La combinaison avec le nickel ou le cobalt a pour effet de diminuer le paramagnétisme déjà très faible de l'aluminium, probablement par suite de la disparition d'une partie des électrons libres.

Le composé $FeAl_3$ possède un paramagnétisme variable.

T°K.	288.	406.	518.	564.	290.	471.	612,5.	666.	335.
$\chi.10^6$ alliage...	7,846	5,526	4,380	4,063	7,786	4,754	3,806	3,564	6,808
$\chi.10^6$ corr....	7,48	5,19	4,07	3,77	7,42	4,44	3,51	3,28	6,46
$\chi_A(T+102)$...	–	–	0,345	0,343	–	–	0,343	0,345	–

La correction de paramagnétisme de l'aluminium a été faite en utilisant les nombres du tableau I. Elle a peu d'influence sur les résultats.

Au-dessus de 515°K, χ obéit à la loi de Weiss avec la constante de Curie atomique 0,343. On en déduit pour le moment du fer la valeur : 1,67 μ_B. Ce moment est légèrement inférieur à celui qui correspondrait à l'ion Fe^{-}. Le fer a donc capté en moyenne 1 électron par atome, peut-être même un petit peu plus. Sa couche $3d$ n'est pas saturée.

Les composés $MnAl_6$ et $CrAl_7$ présentent un paramagnétisme légèrement croissant avec la température.

$MnAl_6$	t°C	15	142	93	201	275	324	372	
	$\chi.10^6$	1,086	1,116	1,103	1,142	1,182	1,205	1,229	
$CrAl_7$	t°C	15	91	141	209	273	316	387	680	15
	$\chi.10^6$	0,325	0,397	0,348	0,521	0,573	0,611	0,676	0,868	0,322

La valeur de $\chi.10^6$ est nettement plus faible dans $CrAl_7$ (0,325) que dans l'aluminium pur à la même température (0,61). Ce résultat montre bien que le chrome dans $CrAl_7$ est dépourvu de moment magnétique. Il possède une couche complète de 10 électrons $3d$.

Dans $MnAl_6$, en admettant l'additivité des coefficients d'aimantation, on trouve pour le manganèse $\chi_A = 137.10^6$ à 15°C. Dans le métal pur, à la même température $\chi_A = 530$ ([5]).

([5]) A. Serres, *J. Phys. Rad.*, 7e série, 9, 1938, p. 377.

La formation d'une couche de 10 électrons explique très bien la diminution de χ_A provoquée par la combinaison avec l'aluminium. Mais cette interprétation s'impose avec moins d'évidence que dans le cas précédent.

Tenant compte de la continuité des propriétés dans la série des alliages étudiés nous admettrons pour le manganèse la même explication que pour les métaux voisins.

Le cobalt, le manganèse et le chrome en combinaison avec l'aluminium, se comportent comme dans les siliciures ([4]) de formule Si_2M : ils possèdent un paramagnétisme faible, peu variable avec la température, tout comme s'ils se trouvaient à l'état d'ions négatifs, monovalent pour le cobalt, trivalent pour le manganèse et tétravalent pour le chrome. Dans $FeAl_3$ le fer se comporte comme s'il était à l'état d'ion négatif monovalent.

DÉSIGNATIONS.

MM. **André Danjon** et **Gaston Dupouy** sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu, les 7 et 8 mai 1954, à l'**Université de Clermont-Ferrand**, à l'occasion du **Centième anniversaire** de sa fondation.

M. **André Danjon** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès scientifique** organisé les 11 et 12 juin à Jumièges (Seine-Inférieure), dans le cadre des manifestations qui marqueront le XIII[e] Centenaire de la fondation de l'**Abbaye**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Service géologique du Maroc. *Carte géologique d'exploration du Territoire autonome du Tadla*, par Jacques Bourcart.

2° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut d'Informations scientifiques. *Referativny Journal. Kimia*, n° 1-4; *Mekanika*, n° 1-3; *Astronomia*, n° 1-3.

3° Universidad nacional de Cuyo (San Juan, République Argentine). *Acta Guyana de Ingenieria*. Volumen I, n° 1-4.

Il signale également un ouvrage polycopié : Service de la Recherche agronomique et de l'expérimentation agricole du Maroc. *Notions de pédologie appliquée*, par Georges Bryssine. IV. *Méthodes d'analyses*, en collaboration avec M[me] G. Julia et M[lle] Ch. Thomann.

ALGÈBRE. — *Généralisation de l'équivalence d'Artin.* Note de M. **Italico Molinaro**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons de généraliser l'équivalence d'Artin. Nous chercherons à quelle condition cette équivalence est « invariante pour certains éléments »; ceci conduira à la considération de gerbiers possédant les propriétés générales des gerbiers intégralement fermés, mais ces derniers n'en sont qu'un cas particulier.

Étant donné un gerbier $\mathcal{G}$, avec élément unité, résidué, et dont la multiplication est commutative, nous appellerons équivalence d'Artin, ou équivalence du type $\mathfrak{A}$, toute équivalence $\mathfrak{A}_x$ définie par

$$a \equiv b\,(\mathfrak{A}_x) \quad \text{si et seulement si} \quad x : a = x : b.$$

Cette relation est une relation d'équivalence régulière par rapport à la multiplication et à l'union.

La classe E de e est l'ensemble des éléments e_1 tels que $x : e_1 = x$. On a

$$x e_1 \leqq x, \qquad e_1 \leqq x : x; \qquad \text{or} \quad x : (x : x) = x, \qquad \text{ou} \qquad x : x \equiv e.$$

Donc E est la classe de $x : x$ et ne contient que des éléments inférieurs ou égaux à $x : x$.

La classe X de x est l'ensemble des éléments x_1 tels que $x : x_1 = x : x$. On a

$$(x : x)\,x_1 \leqq x, \qquad x_1 \leqq x : (x : x) = x.$$

Donc X n'est constituée que par des éléments inférieurs ou égaux à x.

Considérons une congruence $\mathcal{R}$ régulière par rapport à la multiplication et à l'union, et dont la classe X de x ne contienne que des éléments inférieurs à x.

Théorème 1. — *$\mathcal{R}$ est plus fine que l'équivalence $\mathfrak{A}_x$.*

Soit $a \equiv b(\mathcal{R})$. On a $a(x : a) \cup x \equiv b(x : a) \cup x(\mathcal{R})$, $b(x : a) \cup x = x$, $b(x : a) \leqq x$, $x : a \leqq x : b$. De même, on verrait que $x : b \leqq x : a$.

Théorème 2. — *Si une classe* A *modulo $\mathcal{R}$ contient un résiduel ω de x, cet élément est maximum de sa classe, donc une classe ne peut contenir plus d'un résiduel de x.*

Soit $a \equiv \omega(\mathcal{R})$, avec $\omega = x : \mu$, on a $\mu a \equiv \mu\omega(\mathcal{R})$; mais $\mu\omega \leqq x$, $\mu a \leqq x$, et $a \leqq x : \mu = \omega$.

Théorème 3. — *Si a appartient à la classe* A *modulo $\mathfrak{A}_x$, l'élément $\bar{a} = x : (x : a)$ est équivalent à a et est élément maximum de* A.

En effet, on a $x : \bar{a} = x : a$, et d'autre part $\bar{a}$ est résiduel de x. Notons que $\bar{a}$ est le seul élément de sa classe qui soit tel que $\bar{a} = x : (x : \bar{a})$.

Théorème 4. — *La condition nécessaire et suffisante pour que l'équivalence $\mathfrak{A}_{x:\mu}$ soit invariante par rapport à μ est que l'on ait, quel que soit μ,*

$$\mu(x : x\mu) \equiv e(\mathfrak{A}_x).$$

Tout d'abord $a \equiv b(\mathfrak{A}_x)$ entraîne $a \equiv b(\mathfrak{A}_{x:\mu})$.

Pour que $\mathcal{A}_{x:\mu}$ soit plus fine que $\mathcal{A}_x$, il faut et il suffit (th. 1 et th. 3) que

$$x = (x : \mu) : [(x : \mu) : x] \qquad \text{ou} \qquad \mu(x : x\mu) \equiv e(\mathcal{A}_x).$$

Nous proposons de désigner cette condition sous le nom de *condition de nomalité*, et tout élément x pour lequel elle est vérifiée sera dit *élément nomal*; l'équivalence correspondante sera dite *équivalence nomale*.

THÉORÈME 5. — *Pour qu'un élément α soit nomal, il faut et il suffit :*

1° *qu'il existe un élément k tel que $\alpha = \alpha : \alpha k$;*

2° *que le résiduel par lui-même de tout résiduel de α soit égal à $\alpha : \alpha$.*

Si α est nomal, la condition de nomalité pour $\mu = \alpha$ s'écrit $\alpha(\alpha : \alpha^2) \equiv e(\mathcal{A}_\alpha)$, ou $\alpha : \alpha(\alpha : \alpha^2) = \alpha$, d'où $\alpha : \alpha k = \alpha$, en posant $k = \alpha : \alpha^2$.

La classe de e modulo $\mathcal{A}_\alpha$ a pour élément maximum $\alpha : \alpha$; la classe de e modulo $\mathcal{A}_{\alpha:p}$, a pour élément maximum $(\alpha : p) : (\alpha : p)$. Comme $\mathcal{A}_\alpha = \mathcal{A}_{\alpha:p}$, on a $(\alpha : p) : (\alpha : p) = \alpha : \alpha$.

Inversement supposons les conditions 1° et 2° remplies par α. On a

$$(\alpha : \alpha p) : (\alpha : \alpha p) = \alpha : \alpha; \qquad \text{d'où} \qquad p(\alpha : \alpha p) \equiv e(\mathcal{A}_{\alpha:\alpha}).$$

D'autre part l'égalité

$$(\alpha : \alpha) : \Big[(\alpha : \alpha) : [(\alpha : \alpha) : k]\Big] = (\alpha : \alpha) : k$$

s'écrit, en tenant compte de 1°,

$$(\alpha:\alpha):[(\alpha:\alpha):\alpha] = \alpha,$$

ce qui montre (th. 3 et th. 1) que $\mathcal{A}_{\alpha:\alpha} = \mathcal{A}_\alpha$.

Nous appellerons *gerbier nomal* un gerbier contenant un élément nomal.

THÉORÈME 6. — *Pour qu'un gerbier soit nomal il faut et il suffit que l'ensemble des éléments idempotents positifs admette un élément maximum θ.*

En prenant $k = \theta$, on vérifie que $\theta = \theta : \theta k$; d'autre part $p(\theta : p) \leqq \theta$ donne $\theta : \theta \leqq (\theta : p) : (\theta : p)$; d'où $(\theta : p) : (\theta : p) = \theta$, et θ est nomal.

Inversement si α est un élément nomal, on voit sans peine que $\alpha : \alpha$ est le plus grand des éléments idempotents.

THÉORÈME 7. — *Toute équivalence $\mathcal{A}_x$, où x n'est pas nomal, est plus fine que toute équivalence nomale.*

Posons $x : (\alpha : \alpha) = y$. On a $y(\alpha : \alpha) = y$, d'où $x : y = y : y$. D'autre part, $\alpha : \alpha \leqq x : [x : (\alpha : \alpha)] = x : y = y : y$, d'où, si α est élément nomal,

$$x : [x : (\alpha : \alpha)] = \alpha : \alpha.$$

On en déduit (th. 3 et th. 1)

$$\mathcal{A}_x \Rightarrow \mathcal{A}_{\alpha:\alpha} = \mathcal{A}_\alpha.$$

COROLLAIRES. — 1° *On peut définir l'équivalence nomale $\mathcal{A}_\alpha$ par $a \equiv b(\mathcal{A}_\alpha)$ si et seulement s'il existe x tel que $x : a = x : b$;*

2° *Une classe quelconque modulo $\mathcal{A}_\alpha$ contient au moins un résiduel de tout élément du gerbier.*

Car on a $a \equiv x\colon(x\colon a)(\mathfrak{A}_x)$, donc $a \equiv x\colon(x\colon a)(\mathfrak{A}_\alpha)$.

THÉORÈME 8. — *Si α est un élément nomal, les seuls éléments nomaux du gerbier sont α et ses résiduels.*

Car si β est un élément nomal, on devra avoir (th. 7) $\mathfrak{A}_\alpha = \mathfrak{A}_\beta$; donc β, élément maximum de sa classe, est résiduel de α.

THÉORÈME 9. — *Pour qu'un gerbier soit intégralement fermé, il faut et il suffit que e soit élément nomal.*

La condition de nomalité est, dans ce cas, $\mu(e\colon\mu) \equiv e(\mathfrak{A}_e)$, ou $e\colon\mu(e\colon\mu) = e$; on en tire, puisque $\mu(\mu\colon\mu) = \mu$, $e\colon(\mu\colon\mu) = e$ et $\mu\colon\mu = e$. Inversement, si le gerbier est intégralement fermé, on a $(e\colon\mu)\colon(e\colon\mu) = e$, c'est-à-dire la condition de nomalité.

COROLLAIRE. — *Pour qu'un gerbier soit intégralement fermé, il faut et il suffit que le résiduel par lui-même de tout résiduel de e soit égal à e.*

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Expression des différentielles δ_r de la suite spectrale d'une application continue.* Note (*) de M. **RENÉ DEHEUVELS**, présentée par M. Jean Leray.

Les différentielles δ_r de la suite spectrale attachée par J. Leray à une application continue [1] d'un espace X dans un espace Y sont exprimées au moyen d'homomorphismes canoniques reliant les algèbres d'homologie de Y à coefficients dans différents faisceaux.

Nous conservons les notations de deux Notes précédentes [2] où l'existence de la suite spectrale de J. Leray a été étendue au cas d'une application continue ξ d'un espace topologique quelconque X dans un autre Y, en cohomologie d'Alexander. Les résultats qui suivent sont également valables dans tous les autres cas d'existence de la suite spectrale d'une application continue, en particulier dans le cas d'une application fibrée.

1. Une suite exacte de faisceaux : $O \to K \to L \to M \to O$ sur l'espace topologique Y, détermine une suite exacte de cohomologie

$$\ldots \to {}^nH(Y;K) \to {}^nH(Y;L) \to {}^nH(Y;M) \to {}^{n+1}H(Y;K) \to \ldots$$

B désignant le faisceau différentiel gradué $\xi(X;\mathfrak{A})$ sur Y, Z^q, δB^q, $H(B^q)$, respectivement les faisceaux des cycles, des bords et d'homologie de B^q, aux suites exactes

$$o \to Z^q \to B^q \to \delta B^q \to o \qquad \text{et} \qquad o \to \delta B^{q-1} \to Z^q \to H(B^q) \to o,$$

(*) Séance du 1er mars 1954.

(1) J. LERAY, *L'anneau spectral et l'anneau filtré d'homologie d'un espace localement compact et d'une application continue.*

(2) R. DEHEUVELS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1089 et 1186.

nous ferons correspondre les suites exactes de cohomologie (où, $n = p + q$) (³) :

$$\begin{array}{l} \ldots \to {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\ \mathrm{Z}^q) \to {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\ \mathrm{B}^q) \to {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\ \partial\mathrm{B}^q) \xrightarrow{{}^{n+1}j^p} {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+1};\ \mathrm{Z}^q) \to \ldots \\ (\mathrm{S}) \ldots \to {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\ \partial\mathrm{B}^{q-1}) \xrightarrow{{}^n g^p} {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\ \mathrm{Z}^q) \xrightarrow{{}^n h^p} {}^n\mathrm{H}\big(\mathrm{Y}^p;\ \mathrm{H}(\mathrm{B}^q)\big) = {}^n\mathrm{E}_2^p \xrightarrow{{}^n i^p} {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+1};\ \partial\mathrm{B}^{q-1}) \to \ldots, \end{array}$$

où ${}^n g^p$ désigne l'homomorphisme naturel *multiplié par* $(-1)^{p+1}$.

Si $p \geq 1$, ${}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\ \mathrm{B}^q) = 0$, car B^q est un faisceau stable (²), donc ${}^n j^0$ est un homomorphisme sur, ${}^n j^p$ est un isomorphisme sur. Soient, pour $p \geq 0$, ${}^n k^p = {}^{n+1}j^{p+1} \circ {}^n i^p$ et pour $p \geq 1$, ${}^n l^p = {}^n g^p \circ {}^n \overset{-1}{j^p}$.

On a le diagramme, pour $p \geq 2$,

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & \ldots & & & \ldots & \\ & & & & \downarrow & & & \downarrow & \\ \ldots \leftarrow {}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+3} & \xleftarrow{{}^{n+1}h^{p+3}} & {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+3};\ \mathrm{Z}^{q-2}) & \xleftarrow{{}^n k^{p+1}} & {}^n\mathrm{E}_2^{p+1} & \xleftarrow{{}^n h^{p+1}} & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+1};\ \mathrm{Z}^{q-1}) & \leftarrow & {}^{n-1}\mathrm{E}_2^{p-1} \ldots, \\ & & \downarrow {}^{n+1}l^{p+2} & & & & \downarrow {}^n l^p & & \\ \ldots \leftarrow {}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+2} & \xleftarrow{{}^{n+1}h^{p+2}} & {}^{n+1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^{p+2};\ \mathrm{Z}^{q-1}) & \xleftarrow{{}^n k^p} & {}^n\mathrm{E}_2^p & \xleftarrow{{}^n h^p} & {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p;\ \mathrm{Z}^q) & \leftarrow & {}^{n-1}\mathrm{E}_2^{p-2} \ldots, \\ & & \downarrow & & & & \downarrow & & \\ & & \ldots & & & & \ldots & & \end{array}$$

qui se modifie de la façon suivante pour les valeurs de $p \leq 2$:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad \ldots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \ldots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow {}^{n-1}g^0 \\ \ldots \xleftarrow{{}^n k^2} {}^n\mathrm{E}_2^2 \xleftarrow{{}^n h^2} {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^2;\ \mathrm{Z}^{n-2}) \xleftarrow{{}^{n-1}k^0} {}^{n-1}\mathrm{E}_2^0 \xleftarrow{{}^{n-1}h^0} {}^{n-1}\mathrm{H}(\mathrm{Y}^0;\ \mathrm{Z}^{n-1}) \leftarrow 0, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow {}^n l^1 \\ \ldots \xleftarrow{{}^n k^1} {}^n\mathrm{E}_2^1 \xleftarrow{{}^n h^1} {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^1;\ \mathrm{Z}^{n-1}) \leftarrow 0, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \uparrow {}^n j^0 \\ \qquad\qquad\quad {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^0;\ \partial\mathrm{B}^{n-1}), \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \cap\ {}^n g^0 \\ \ldots \xleftarrow{{}^n k^0} {}^n\mathrm{E}_2^0 \xleftarrow{{}^n h^0} {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^0;\ \mathrm{Z}^n) \leftarrow 0. \end{array}$$

2. Propriétés. — *a*. La suite infinie d'homomorphismes

$$0,\quad {}^{n-1}g^0,\quad {}^{n-1}h^0,\quad {}^{n-1}k^0,\quad {}^n l^1,\quad {}^n h^1,\quad {}^n k^1,\quad \ldots,\quad {}^{n+r}l^{r+1},\quad {}^{n+r}h^{r+1},\quad {}^{n+r}k^{r+1},\quad \ldots$$

définit une suite exacte qui n'est autre que la suite (S) ci-dessus.

b. ${}^{n+1}h^{p+2} \circ {}^n k^p$, qui applique ${}^n\mathrm{E}_2^p$ dans ${}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+2}$, est la différentielle ∂_2 de la suite spectrale de ξ.

${}^{n+1}h^{p+3} \circ {}^{n+1}\overset{-1}{l^{p+3}} \circ {}^n k^p$ engendre la différentielle ∂_3, déterminant, d'après *a* ci-dessus, un homomorphisme du sous-anneau des ∂_2-cycles de ${}^n\mathrm{E}_2^p$ dans le quotient des ∂_2-cycles de ${}^{n+1}\mathrm{E}_2^{p+3}$ par l'image $\partial_2\ {}^n\mathrm{E}_2^{p+1}$, et annulant $\partial_2\ {}^{n-1}\mathrm{E}_2^{p-2}$.

D'une manière analogue : ${}^{n+1}h^{p+r} \circ {}^{n+1}\overset{-1}{l^{p+r}} \circ {}^{n+1}\overset{-1}{l^{p+r-1}} \circ \ldots {}^{n+1}\overset{-1}{l^{p+3}} \circ {}^n k^p$ détermine la différentielle ∂_r, $r \geq 3$.

(³) ${}^n\mathrm{E}_2^p, \ldots {}^n\mathrm{E}_r^p, \ldots$, désignent les termes de la suite spectrale de l'application ξ [*Cf.* (²)].

c. Parmi les conséquences de ce diagramme, la suivante est évidente : la condition nécessaire et suffisante pour que la suite spectrale de l'application continue ξ soit triviale ($E_2 = E_\infty$), est que, quels que soient p, q, $p+q=n$, l'homomorphisme canonique : ${}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p; \mathrm{Z}^q) \xrightarrow{{}^n h^p} {}^n\mathrm{H}(\mathrm{Y}^p; \mathrm{H}(\mathrm{B}^q)) = {}^n\mathrm{E}_2^p$, soit un homomorphisme sur.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Contribution à l'étude de l'influence de la température sur les problèmes de freinage.* Note de M. **Jean Odier**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude théorique, suivie d'une vérification expérimentale, de la formule donnant l'accroissement de la température moyenne d'une surface frottante pendant un coup de frein à décélération constante. Application à l'étude du freinage en général et au calcul des dimensions des freins.

Le facteur température réagissant de façon importante sur la valeur du coefficient de frottement qu'on obtient en freinage (ou en embrayage) il est intéressant de chercher le lien qui, dans cette application, le réunit aux autres paramètres de frottement.

Vernotte (1) puis Charron (2) ont déjà procédé dans un autre but à une telle étude dans le cas d'un flux de chaleur constant, sans mesure expérimentale de la température de surface toutefois.

Le freinage en pratique étant à flux de chaleur linéairement décroissant, nous avons recherché par les méthodes de thermocinétique (3), dans le cas d'un temps bref et d'un milieu plan illimité, la formule correspondante, ce qui donne

$$\Delta\theta = \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}\sqrt{\gamma\varpi C}}\left(q_0 - 2\frac{at}{3}\right),$$

où $\Delta\theta$ est l'accroissement de température moyenne de surface au temps t sous un flux superficiel $q = q_0 - at$ (q_0, flux initial; a, constante) pénétrant dans le matériau de conductibilité calorifique γ, de poids spécifique ϖ, de chaleur spécifique C.

La courbe correspondante est remarquable par son maximum (au milieu du coup de frein), sa tangente infinie à l'origine, et le rapport (égal à $\sqrt{2}$) entre l'accroissement maximum et l'accroissement final. C'est surtout la valeur de ce maximum qui est intéressante pratiquement :

$$(\Delta\theta)_M = \frac{4}{3\sqrt{\pi}\sqrt{\gamma\varpi C}} q_0 \sqrt{\frac{q_0}{2a}}.$$

(1) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 228; **207**, 1938, p. 124.
(2) *Public. scient. et techn. Minist. Air*, n° **139**, 1939 et n° **182**, 1943.
(3) Vernotte, *Public. scient. et techn. Minist. Air*, n° **224**, 1949.

La vérification expérimentale a eu lieu en utilisant notamment un gros bandage en acier (milieu pratiquement illimité) freiné à décélération constante et temps bref par deux patins en Ferodo, avec mesure de la température de surface du bandage (dans lequel passe pratiquement tout le flux) par un appareil à rayonnement à cellule au sulfure de plomb avec amplificateur électronique à délai de réponse très bref, de principe connu, construit par un de nos collaborateurs, M. Le Bouc. Des tambours de freins et des disques ont été également employés.

Les essais ont montré que la formule donnant le maximum ainsi que l'allure générale de la courbe étaient vérifiés avec une excellente approximation en milieu illimité et avec une bonne approximation avec les freins courants (milieu limité) sauf pour les freinages très violents ou longs, où la formule donne cependant encore une valeur minima voisine de la réalité.

Applications. — 1° L'étude fournit la formule reliant l'accroissement de température de surface aux paramètres qui le régissent, ce qui a un intérêt général évident.

2° En transposant en données pratiques la formule donnant le maximum, on trouve comme conséquence importante que le calcul des dimensions des freins d'un véhicule doit se faire avec une formule type :

$$S = \frac{PV^{\frac{3}{2}}}{A},$$

où S est la surface de freinage, P le poids du véhicule, V sa vitesse, A une constante dépendant des matériaux et des conditions utilisées, ce qui précise avantageusement les formules empiriques connues et souligne notamment l'importance de la vitesse.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la vitesse de groupe.*

Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note ([1]) et, plus longuement, dans ma thèse, je considère un signal

$$E(t) = e^{i\Omega t}\,\Upsilon(t),$$

où $\Upsilon(t)$ désigne la fonction unité, qui se propage dans un milieu dispersif dont l'indice suit la loi

$$n = \sqrt{1 - \frac{a^2}{\omega^2}},$$

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 599.

où a est une constante. Après un parcours $x = c\tau$, le signal reçu $f(t)$ satisfait aux relations suivantes :

1° pour $t < \tau$: $f(t) = 0$;
2° pour $\tau < t < \theta$: $f(t) = k(t)$;
3° pour $t > \theta$: $f(t) = F(t) + k(t)$;

θ désigne le temps de propagation de groupe

$$\theta = \frac{\tau}{\sqrt{1 - \frac{a^2}{\Omega^2}}},$$

$F(t)$ est le régime permanent et $k(t)$ l'intégrale

$$k(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{ia\sqrt{t^2-\tau^2}\sin z}\,\frac{\cos(z - i\delta)}{\sin(z - i\delta) - b}\,dz$$

avec

$$b = \frac{\Omega}{a} > 1, \qquad \operatorname{th}\delta = \frac{\tau}{t}.$$

J'ai montré que pour $\delta = \text{const.}$, c'est-à-dire $\tau/t = \text{const.}$, x étant variable, la fonction $k(t)$ qui représente les signaux précurseurs ou postérieurs, s'éteint dans la propagation.

J'envisage maintenant le signal reçu à des époques $\theta \pm \varepsilon$ postérieures à τ, ε étant quelconque.

Je peux alors écrire :

$$t = \theta \pm \varepsilon = \frac{\tau}{\sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}} \pm \varepsilon,$$

$$\operatorname{th}\delta = \frac{\tau}{\frac{\tau}{\sqrt{1-\frac{1}{b^2}}} \pm \varepsilon} = \frac{\tau\sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}}{\tau \pm \varepsilon\sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}},$$

par suite,

$$\delta = \delta_0 + \varepsilon' \qquad \text{avec} \quad \operatorname{th}\delta_0 = \sqrt{1 - \frac{1}{b^2}}$$

et

$$\frac{\cos(z - i\delta)}{\sin(z - i\delta) - b} = \frac{\cos[z - i(\delta_0 + \varepsilon')]}{\sin[z - i(\delta_0 + \varepsilon')] - b} = \frac{\cos(z - i\delta_0)}{\sin(z - i\delta_0) - b} + \varepsilon'',$$

d'où

$$k(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\pi}^{+\pi} e^{ia\sqrt{\frac{\theta^2}{b^2} \pm 2\varepsilon\theta + \varepsilon^2}\sin z}\left\{\frac{\cos(z - i\delta_0)}{\sin(z - i\delta_0) - b} + \varepsilon''\right\}dz,$$

ε' et ε'' tendent vers zéro en même temps que ε.

Lorsque θ augmente indéfiniment, $k(t)$ tend vers zéro pour les mêmes raisons qu'une intégrale de Dirichlet.

Le résultat est le suivant : A distance infinie, le régime permanent s'établit instantanément. Je rappelle que la loi d'indice envisagée est celle des ondes de la mécanique ondulatoire, et, avec une bonne approximation, de l'ionosphère et des guides électriques. Dans les deux derniers cas, pour des valeurs de b qui dépassent quelque peu l'unité, on voit que la quantité sous le signe somme de $k(t)$ devient rapidement oscillante et que $k(t)$ devient négligeable après un parcours de quelques longueurs d'onde. Une application à la propagation de la lumière est la suivante : supposons la masse au repos μ_0 d'un photon différente de zéro (²). On sait que $a=(2\pi\mu_0 c^2/h)$. Dans le cas d'une source lointaine émettant des trains d'ondes limités, l'effet précédent n'entraîne pas une modification de la couleur et n'intervient pas dans le déplacement vers le rouge du spectre des nébuleuses éloignées (³).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Méthode de résolution des équations de perturbation pour un hamiltonien de perturbation quelconque*. Note de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons exposé précédemment une méthode de résolution des équations de perturbation lorsque l'hamiltonien de perturbation est constant au cours du temps à partir d'un instant initial $t=0$ (¹). Nous donnons ici une méthode générale de décomposition des processus de transition qui permet de résoudre les équations pour un hamiltonien de perturbation quelconque.

Partant de l'équation d'onde :

(1) $$[H_0 - H(t)]\psi = i\frac{\partial\psi}{\partial t},$$

où $H(t)$ est un hamiltonien de perturbation que nous supposerons analytique par rapport à la variable t, les équations de perturbations dans leur forme la plus générale ont pour expression en calcul symbolique :

(2) $$\gamma(m, s) = \sum_{m'} \left\langle m \left| H\left(-\frac{\partial}{\partial s}\right) \right| m' \right\rangle \frac{a(m', 0) + \gamma(m', s)}{\nu_{m'} - is},$$

où $a(m', 0)$ est l'amplitude de probabilité de l'état $|m'\rangle$ d'énergie $\nu_{m'}$ à l'instant initial, tandis que $[a(m', 0) + \gamma(m', s)/s + i\nu_{m'}]$ est l'image de l'amplitude de probabilité de l'état $|m'\rangle$ à l'instant t. Si l'on développe l'hamiltonien de

(²) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire et théorie quantique des champs*, 1949, p. 55-64.

(³) P. Couderc, *L'expansion de l'Univers*, Presses universitaires de France, 1950.

(¹) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 412.

perturbation en série de Fourier faisant apparaître des créations et annihilations de particules

(3) $$H(t) = \sum_{\nu} \left\{ \varphi_{\nu}(\vec{r})\, e^{-i\nu t} + \varphi_{\nu}^{\star}(\vec{r})\, e^{+i\nu t} \right\},$$

où φ_{ν} et $\varphi_{\nu}^{\star}$ sont des opérateurs obéissant à certaines règles de commutation, H a aussi pour transformé de Laplace

(4) $$H\left(-\frac{\partial}{\partial s}\right) = \sum_{\nu} \left\{ \varphi_{\nu}(\vec{r})\, e^{+i\nu \frac{\partial}{\partial s}} + \varphi_{\nu}^{\star}(\vec{r})\, e^{-i\nu \frac{\partial}{\partial s}} \right\}.$$

le résultat de l'opération $e^{i\nu \frac{\partial}{\partial s}}$ appliqué à une image étant

$$e^{i\nu \frac{\partial}{\partial s}} \alpha(s) = \alpha(s + i\nu).$$

Pour résoudre un système du type (2), nous chercherons tous les processus de transition pouvant conduire d'un état initial $|m_0\rangle$ à un état $|m\rangle$, où $|m\rangle$ représente l'ensemble des paramètres définissant l'état des particules sources et du champ perturbateur H.

Nous désignerons par graphique d'évolution d'ordre n conduisant de l'état $|m_i\rangle$ à l'état $|m_{i+1}\rangle$, l'ensemble des processus conduisant de l'état $|m_i\rangle$ à l'état $|m_{i+1}\rangle$ après passage par $n-1$ états intermédiaires, sans qu'aucun de ces états ne soit ni l'état initial, ni l'état final. Nous noterons par $g_n(m_{i+1}, m_i)$ un tel graphique. On définira le produit des deux graphiques

$$g_n(m_{i+2}, m_{i+1})\, g_p(m_{i+1}, m_i)$$

comme étant un graphique d'évolution d'ordre $p+n$ conduisant de l'état $|m_i\rangle$ à l'état $|m_{i+2}\rangle$, et tel que le $p^{\text{ième}}$ état intermédiaire soit un état $|m_{i+1}\rangle$ déterminé. Dans un tel produit, aucun état intermédiaire antérieur au passage par $|m_{i+1}\rangle$ ne peut être $|m_i\rangle$ ou $|m_{i+1}\rangle$ tandis qu'aucun état intermédiaire postérieur à $|m_{i+1}\rangle$ ne peut être ni $|m_{i+1}\rangle$ ni $|m_{i+2}\rangle$.

Étudions l'ensemble des processus conduisant d'un état initial $|m_0\rangle$ au même état $|m_0\rangle$. On pourra réaliser un de ces processus au moyen de l'un quelconque de ces graphiques $g_i(m_0, m_0)$ mais aussi par le produit d'un nombre quelconque de ces graphiques. Omettant la parenthèse (m_0, m_0), l'ensemble des processus possible s'écrit

$$g_1 + g_1^2 + \ldots + g_1^p + \ldots + g_2 + g_2^2 + \ldots + g_2^p + \ldots$$
$$+ g_1 g_2 + g_2 g_1 + \ldots + g_1^2 g_2 + g_2^2 g_1 + g_1 g_2 g_1 + g_2 g_1 g_2 + \ldots.$$

Toutes ces possibilités peuvent être regroupées sous la forme

$$(g_1 + g_2 + \ldots + g_n + \ldots) + (g_1 + g_2 + \ldots + g_n)^2 + \ldots$$
$$+ (g_1 + g_2 + \ldots + g_n + \ldots)^p + \ldots = \frac{G(m_0, m_0)}{1 - G(m_0, m_0)},$$

où

$$G(m_0, m_0) = \sum_1^{+\infty} g_n(m_0, m_0).$$

Si nous tenons compte de la transition unité qui conduit évidemment de $|m_0\rangle$ à $|m_0\rangle$, on obtient pour l'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_0\rangle$

$$1 + \frac{G(m_0, m_0)}{1 - G(m_0, m_0)} = \frac{1}{1 - G(m_0, m_0)}.$$

Cherchons maintenant à exprimer le passage d'un état initial $|m_0\rangle$ à un état final $|m_1\rangle$ tel que $g(m_1, m_0) \neq 0$, c'est-à-dire tel que $|m_1\rangle$ puisse être atteint à partir de $|m_0\rangle$ sans passage par aucun état intermédiaire. L'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_1\rangle$ se compose :

1° De l'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_0\rangle$;

2° De l'ensemble des processus conduisant de $|m_0\rangle$ à $|m_1\rangle$; sans qu'aucun état intermédiaire ne soit ni $|m_0\rangle$ ni $|m_1\rangle$;

3° De l'ensemble des processus conduisant de $|m_1\rangle$ à $|m_1\rangle$.

L'ensemble de tous ces processus prend la forme condensée :

$$\frac{1}{1 - G(m_1, m_1)} \times G(m_1, m_0) \times \frac{1}{1 - G(m_0, m_0)} \qquad \text{où} \quad G(m_1, m_0) = \sum_1^{+\infty} g_n(m_1, m_0).$$

D'une manière générale l'ensemble des processus conduisant d'un état $|m_0\rangle$ à un état $|m_n\rangle$ tel que $g_n(m_n, m_0)$ soit le premier graphique non nul s'écrit :

$$\frac{1}{1 - G(m_n, m_n)} \sum_{m_{n-1}\ldots m_1} G(m_n, m_{n-1}) \times \frac{1}{1 - G(m_0, m_0)} \times \ldots \times G(m_1, m_0) \times \frac{1}{1 - G(m_{n-1}, m_{n-1})}.$$

Une telle méthode de décomposition des processus de transition, appliquée à la résolution des équations de perturbation, conduit automatiquement au « damping », et à des expressions pour les amplitudes de probabilités, analogue à celles données, précédemment [2].

THERMODYNAMIQUE. — *Mesure de la température absolue d'un conducteur métallique à partir de la tension électrique produite par l'agitation thermique des électrons dans ce conducteur.* Note de MM. **Roger Aumont**, **Jacques Romand** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Exposé du principe d'une méthode de mesure des températures absolues à partir de la tension de bruit de fond thermique développée dans un conducteur par l'agitation des électrons; dispositif utilisé et premiers résultats de mesure. La précision obtenue est de l'ordre de 1° jusqu'à 780°K, limite des mesures actuelles.

---

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 874.

Les procédés couramment utilisés pour le repérage des températures font, en général, appel à l'observation des variations de certaines propriétés de la matière qui, le plus souvent, ne traduisent la température du corps que d'une façon indirecte et qui, de plus, dépendent d'autres paramètres que la température. Les mesures absolues, au thermomètre à gaz, sont basées sur l'agitation moléculaire. Or, l'agitation thermique des électrons dans un conducteur métallique définit la température de celui-ci et il semble particulièrement avantageux d'utiliser cette propriété : on effectue ainsi une *mesure* directe de la température thermodynamique du conducteur sans avoir à tenir compte des autres paramètres définissant son état physique, ni des traitements antérieurs qu'il aura pu subir. Ces deux dernières considérations sont particulièrement intéressantes en ce qui concerne la mesure des températures élevées sous haute pression, l'effet de pression nécessitant alors des étalonnages qui sont difficiles, sinon impossibles, lorsqu'on utilise les procédés usuels de mesure.

On utilise donc la tension de « bruit de fond » thermique liée à la température et donnée par la formule de Nyquist :

$$\overline{E_T^2} = 4kRT\,\Delta f, \tag{1}$$

où $\overline{E_T^2}$ est la valeur quadratique moyenne de la tension de bruit, k la constante de Boltzmann, R la composante réelle de l'impédance du conducteur, T la température absolue et Δf la largeur de la bande de fréquence dans laquelle on fait l'observation. La méthode de mesure utilisée est une méthode de comparaison. A notre connaissance, il n'existe actuellement qu'un montage basé sur ce principe et décrit il y a quelques années (¹). Nous avons réalisé un montage analogue comportants certains perfectionnements et cette Note a pour objet de donner les premiers résultats obtenus.

Le principe peut être résumé comme suit :

Soient deux résistances R_0 à T_0 degrés K et R_T à T degrés K. Sous certaines conditions, lorsque les valeurs quadratiques moyennes des tensions de bruit sont égales dans une bande de fréquence Δf, on a, en combinant les deux équations (1) relatives à R_0 et R_T

$$\frac{T}{T_0} = \frac{R_0}{R_T}. \tag{2}$$

La résistance R_T étant à une température inconnue T, on ajuste la résistance R_0 qui est à une température T_0 connue, de façon à réaliser l'égalité de $\overline{E_T^2}$ et $\overline{E_{T_0}^2}$, la mesure R_0/R_T donne alors le rapport T/T_0, d'où T.

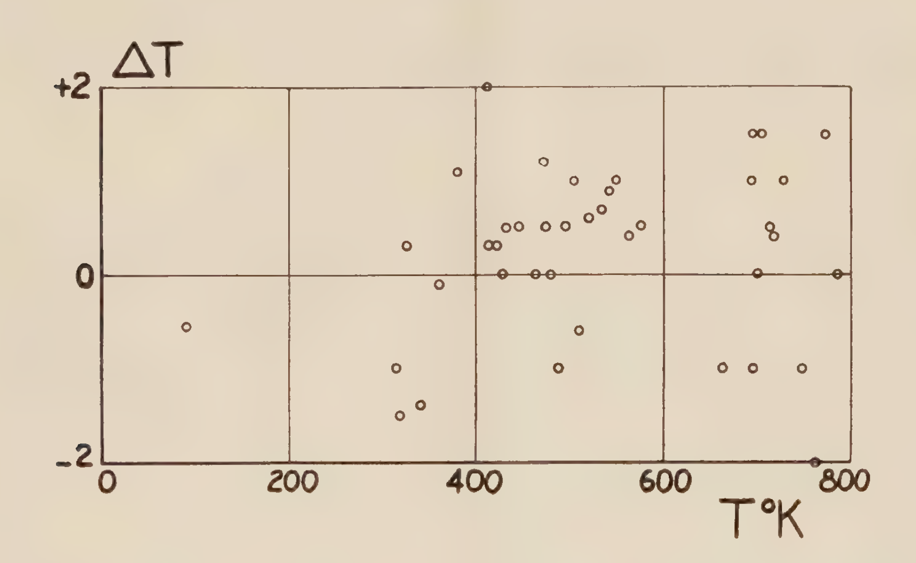
La précision des mesures est liée aux conditions suivantes :

1° Utilisation d'un seul circuit pour la comparaison des tensions de bruit de fond des deux résistances. On réalise ainsi l'identité de la bande passante des

(¹) J. B. Garrison et A. W. Lawson, *Rev. Sc. Instr.*, 20, 1949, p. 785-794.

amplificateurs et l'on élimine l'influence des variations possibles dans le temps des caractéristiques des circuits amplificateurs, détecteurs et intégrateurs.

2° Une capacité parasite étant nécessairement liée à chaque résistance, il faut réaliser l'égalité des constantes de temps des impédances d'entrée, d'où la nécessité de deux circuits de mesure : *a*. un circuit d'une bande passante d'environ 10 kc/s centrée sur 455 kc/s, permettant de réaliser l'égalité de ces constantes de temps; *b*. un circuit de mesure à basse fréquence d'une bande passante d'environ 30 kc/s. Enfin, un troisième circuit compare les valeurs de R_0 et de R_T et fournit automatiquement le rapport T/T_0.



Les premiers essais ont été effectués en utilisant pour la sonde une résistance de 2 000 Ω en nickel-chrome. Les mesures ont été faites par rapport à un couple thermoélectrique Pt-Pt rhodié étalonné au laboratoire à l'aide d'un couple étalon du N. P. L. Les résultats sont rassemblés sur la figure ci-dessus où l'on a porté, en fonction de la température T donnée par le couple, la différence entre la température indiquée par le thermomètre à bruit de fond et la température T. *L'écart quadratique moyen* est de 0°95, ce qui correspond à une précision de 0,2 % sur la température absolue au voisinage de 500° K. Remarquons que la discussion des erreurs dues à l'étalonnage du thermocouple ainsi qu'aux conditions dans lesquelles la comparaison a été réalisée conduit à une *incertitude* de ± 0°5. Les erreurs dues à la méthode de mesure même ne semblent donc pas très considérables. Le premier point (90°K) correspond à la température d'ébullition de l'oxygène, mesurée simultanément avec un thermomètre à résistance de platine. La différence observée est de 0°55. Une sonde d'un modèle différent, qui permettra d'atteindre 1 500 °K est actuellement en cours de montage.

Ces premiers résultats semblent intéressants et les essais que nous faisons actuellement permettent de penser que la précision peut être sensiblement augmentée.

ÉLECTRICITÉ. — *Étude du potentiel d'une électrode au bioxyde de manganèse.* Note de M. **Jean Brenet** et Mme **Anne-Marie Moussard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le potentiel d'une électrode de bioxyde de manganèse inactif, type pyrolusite, ne se stabilise qu'après contact prolongé entre bioxyde et solution diluée de chlorure manganeux. Ceci correspondrait à une modification de l'état de surface des cristaux et l'on n'aurait pas nécessairement l'équilibre $Mn^{4+} - Mn^{2+}$. Enfin le potentiel du bioxyde actif issu du précédent se stabilise instantanément.

L'importance du potentiel du bioxyde de manganèse utilisé comme dépolarisant est connue. Ce potentiel semble relié ([1]) à l'activité et à la stabilité du bioxyde en présence des solutions électrolytiques. Nous en avons donc repris l'étude mais, en raison de la complexité du problème nous avons d'abord examiné celui d'un bioxyde de formule chimique et de structure cristalline bien déterminées. Ces caractéristiques ont été controlées par analyse chimique et cristallographique sur un bioxyde de structure pyrolusite et de formule MnO_2 obtenu par décomposition de nitrate de manganèse pur. Les autres phases possibles n'existent alors éventuellement qu'à l'état de traces mises en évidence seulement par diffraction électronique ([2]).

L'une des études les plus récentes ([3]) a montré les difficultés à assurer la reproductibilité des mesures. La valeur du potentiel n'a été obtenue qu'après contact prolongé avec l'électrolyte et ne correspond, en fait, qu'à un potentiel dans un état statique bien que représentant peut-être davantage le potentiel au sens thermodynamique. Nous avons par contre, dans une première série de mesures, examiné l'évolution du potentiel au cours du contact avec une solution très diluée de $MnCl_2$ (M/1000) et pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5. Les mesures ont été faites avec des solutions exemptes d'oxygène et en atmosphère d'azote rigoureusement purifiée de l'oxygène avant barbotage dans la solution de $MnCl_2$. Nous pensons alors avoir mis en évidence les faits expérimentaux suivants : dans le cas d'une électrode de MnO_2 pur, type pyrolusite, le potentiel croît très rapidement, et d'autant plus que la solution est plus acide. Il ne se stabilise qu'après un contact électrode/solution, de

---

([1]) J. Brenet et A. M. Moussard, *Rev. gén. électr.*, 61, n° 1, 1952, p. 405.

([2]) J. Brenet, H. Forestier et J. Boissier, *Congrès Microscopie électronique*, Édition *Revue d'Optique*, Paris, 1952.

([3]) Wadsley et Walkley, *J. Electrochem. Soc.*, 95, n° 9, 1949, p. 11.

l'ordre de 1 à 2 h. Le potentiel stabilisé E varie bien linéairement en fonction du pH et, dans les limites de pH utilisées, la variation est bien de 0,120 V par unité pH. Ceci paraît indiquer une relation d'équilibre mettant en jeu quatre protons et deux électrons du type :

$$(a) \qquad MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O.$$

La valeur du potentiel standard serait bien, dans ces conditions, de 1,23 V, calculable également à partir des énergies libres de formation des termes de la réaction. Par contre, pour les valeurs des potentiels initiaux la variation linéaire est voisine seulement de 0,040 V par unité pH. Ceci indiquerait qu'au début du contact électrode/solution la réaction (*a*) ne conviendrait pas. Pour une réaction de ce type on ne mettrait en jeu que des nombres de protons et d'électrons dans le rapport 2/3. De toute manière on ne saurait parler ici conformément à l'expérience que d'un potentiel instantané. Comme la valeur du potentiel est fortement influencée par l'état de surface des cristaux, cette surface se modifierait au cours du contact avec la solution.

Nous pouvons alors même envisager que le potentiel stabilisé mesuré ne correspondrait pas à la réaction (*a*). L'expérience montre de plus que le contact électrode/solution ne modifie ni le pH ni l'activité des ions Mn^{2+}, ce qui exclut donc, dans ce domaine de pH, une évolution du potentiel due à ces facteurs. D'ailleurs l'écart de l'ordre de 0,1 V, entre le potentiel au départ et le potentiel après stabilisation, conduirait à une variation du pH et surtout de l'activité des ions Mn^{2+} qui, même théoriquement, est peu admissible. Nous rapprocherons ces faits des études sur les échanges isotopiques([4]) entre ions Mn qui excluent les échanges entre ions Mn^{4+} de MnO_2 pyrolusite et ions Mn^{2+} en solution, mais pour lesquelles le taux d'échange et d'autant plus élevé que les ions de valence 2 sont plus abondants dans la phase solide. Ceci nous suggère, ou que la surface des grains de MnO_2 pyrolusite pourrait être formée à l'origine d'ions assez instables pouvant donner lieu à un équilibre avec les ions Mn^{2+} de la solution, ou une perturbation de surface conduisant à un état énergétique stable après seulement un certain temps de contact avec la solution. Il est donc peu probable que nous soyons alors en présence d'une surface de MnO_2 pyrolusite, mais plutôt d'une phase plus ou moins hydratée comme cryptomélane ou $MnO_2\,\gamma$ ou toute autre phase d'un type analogue. En outre, il a déjà été discuté([3]) sur le problème de la réversibilité ou l'irréversibilité thermodynamique du système, et ce point est important car alors l'expression du potentiel d'électrode défini à la manière habituelle ne peut être que très approchée et la définition même de ce potentiel doit être revue. Enfin dans l'étude actuelle une première série de mesures a montré, pour un bioxyde actif issu de la pyrolusite, d'une part que le potentiel se stabilise instanta-

---

([4]) JORDAN, *Helv. Chem. Acta*, **34**, 1951, p. 699.

nément contrairement à la pyrolusite et, d'autre part, que pour les pH utilisés jusqu'ici le potentiel du bioxyde actif est supérieur au potentiel de stabilisation de la pyrolusite.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un transformateur régulateur de tension à trois enroulements.* Note de M. **Jean Coulon**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur montre comment on peut régler la tension secondaire d'un transformateur, en utilisant un enroulement supplémentaire, bobiné sur un noyau magnétique convenable, et en faisant traverser cet enroulement par des courants alternatifs et continus.

On considère le circuit magnétique schématisé sur la figure 1. Les enroulements extrêmes sont dits enroulement primaire et secondaire; l'enroulement central, enroulement de compensation. Les flux sont ceux indiqués sur la figure 1.

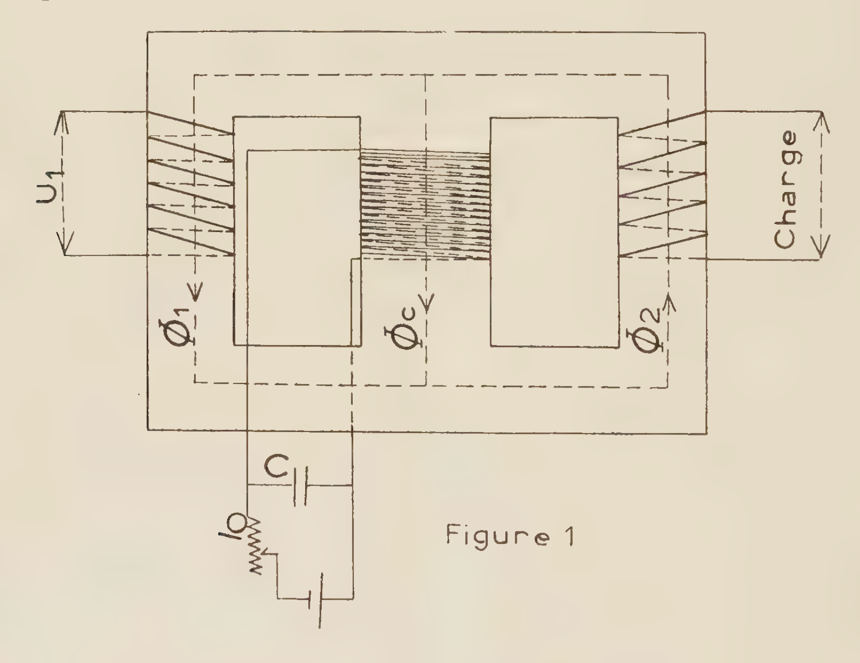


Figure 1

L'enroulement primaire étant alimenté sous une tension constante, il est possible de modifier le flux secondaire, en agissant sur la phase et sur l'amplitude du flux créé par l'enroulement de compensation.

Ces modifications de phase et d'amplitude sont obtenues en agissant sur la capacité C, branchée aux bornes de l'enroulement de compensation et sur le courant continu auxiliaire qui le traverse, courant désigné par I_0.

Pour obtenir une vérification expérimentale de ce qui précède, il suffit de mesurer la variation de la phase relative du flux qui traverse l'enroulement secondaire par rapport à un flux auxiliaire fixe, si l'on modifie la capacité C d'une part, le courant I_0 d'autre part.

L'expérience s'effectue de la façon suivante :

Un enroulement auxiliaire, distinct du secondaire est bobiné sur le noyau secondaire; cet enroulement comporte un nombre de spires très petit, et débite sur un appareil de mesure de très grande résistance interne, de telle sorte qu'il ne perturbe pas les mesures.

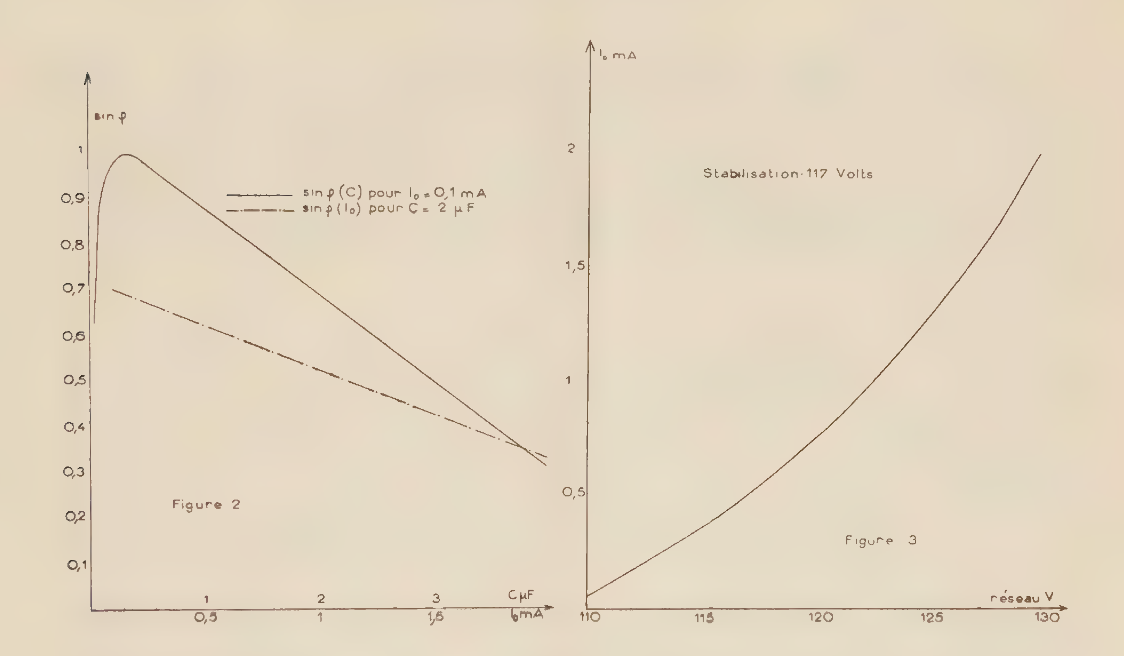
On mesure alors les variations de la phase de la tension obtenue de la sorte, par rapport à la tension de référence, qui est elle-même indépendante du transformateur.

Il est alors possible de tracer pour une charge donnée, imposée au secondaire :

1° La courbe de variation de phase, en fonction de C.

2° La courbe de variation de phase, en fonction de I_0.

Les résultats sont consignés sur la figure 2.



Dans ces conditions, il est possible d'envisager plusieurs applications du système :

1° Pour une charge déterminée, variation manuelle de la tension secondaire, en modifiant le courant I_0 à l'aide d'un rhéostat.

2° Utilisation à diverses charges, en modifiant convenablement la capacité C d'une part, le courant I_0 d'une autre.

3° Autorégulation de la tension secondaire, en faisant traverser l'enroulement de compensation par un courant continu convenable autocommandé par les variations accidentelles de la tension du réseau ou de la charge, ou par les deux à la fois.

La figure 3 donne à titre d'exemple la variation du courant I_0 nécessaire pour obtenir une stabilisation pour des variations du réseau, à charge constante.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Évaluation du gain en courant dans le transistor à jonction obtenu par fusion.* Note de M. **Jacques Laplume**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1], dont nous conserverons les notations, nous avons établi une formule permettant de calculer le courant de recombinaison J_T dans le transistor à jonction obtenu par fusion. Si l'on connaît le courant I_e injecté par l'émetteur, on peut en déduire le gain en courant α par la formule

$$1-\alpha=\frac{J_T}{I_e}. \tag{1}$$

Le calcul de I_e exige la connaissance du gradient de concentration en tout point de la barrière émettrice. Le gradient est influencé par la forme géométrique des jonctions, et nous serons obligé d'idéaliser notre modèle pour aboutir à une formule pratique. De toute manière, le développement limité, valable seulement pour r grand, dont nous nous sommes servi dans notre Note précédente, n'est pas utilisable pour le calcul de I_e. Il nous faut partir sur d'autres bases.

En pratique, on a b et $c \gg a$, et la courbure des barrières est faible (*fig.* 1). Sur le plan $z=0$, la concentration est sensiblement constante et possède une valeur p_1 intermédiaire entre p_0 et 0. Le gradient de concentration au point M vaut sensiblement $(p_0-p_1)/d$, d'où une expression approchée du courant émetteur

$$I_e=\int_0^b 2\pi r \mathrm{D}\frac{p_0-p_1}{d}\,dr=2\pi \mathrm{D}(p_0-p_1)\int_0^b\frac{r\,dr}{d}. \tag{2}$$

En première approximation, la variation de d avec r est parabolique. Comme $d=\delta$ pour $r=0$ et $d=a$ pour $r=b$,

$$d=\delta+(a-\delta)\frac{r^2}{b^2}. \tag{3}$$

De (2) et (3), on tire

$$I_e=\frac{\pi \mathrm{D}(p_0-p_1)\,b^2}{a-\delta}\,\mathrm{Log}\,\frac{a}{\delta}. \tag{4}$$

Un calcul analogue fournit, en négligeant la recombinaison

$$I_e=\frac{\pi \mathrm{D}p_1 c^2}{a-\delta}\,\mathrm{Log}\,\frac{a}{\delta}, \tag{5}$$

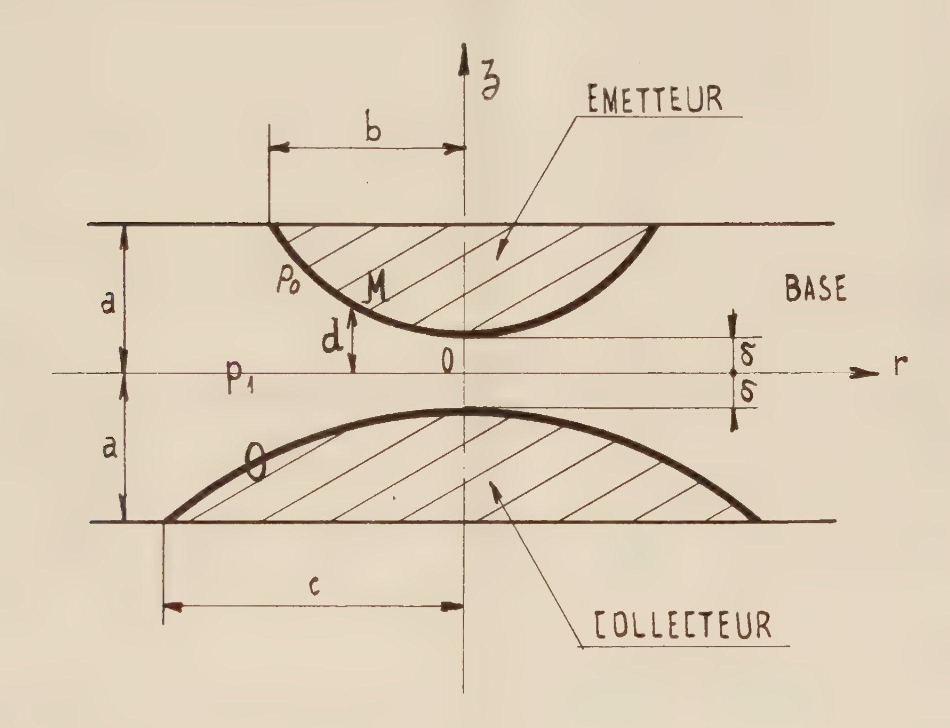
---

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1107.

d'où finalement, en éliminant p_1 entre (4) et (5) :

$$I_c = \frac{b^2 c^2}{b^2 + c^2} \frac{\pi D p_0}{a - \delta} \operatorname{Log} \frac{a}{\delta}. \tag{6}$$

Cette formule approximative, jointe à (1) et à l'expression de J_T établie dans notre Note précédente, permet de discuter l'influence sur α des divers para-



mètres. Nous ne pouvons reproduire ici cette discussion, et nous nous bornerons à en indiquer les résultats les plus intéressants :

1° α croît avec c, d'où l'intérêt, de ce point de vue, d'un collecteur de grande surface.

2° A c constant, α présente un maximum pour une valeur de b légèrement inférieure à c.

3° Lorsque b dépasse c, α diminue très rapidement.

4° L'optimum de α est donné approximativement par la formule :

$$\alpha_{\text{opt}} = 1 - \frac{4v}{D q_1 c} \frac{a - \delta}{\operatorname{Log} \frac{a}{\delta}}. \tag{7}$$

Si v est faible, q_1 est voisin de $\pi/2a$ et

$$\alpha_{\text{opt}} = 1 - \frac{8}{\pi} \frac{a v}{D c} \frac{a - \delta}{\operatorname{Log} \frac{a}{\delta}}. \tag{8}$$

MAGNÉTISME. — *Étude magnétique et dilatométrique de la formation de* $CeMg_2$. Note de Mme **Françoise Gaume-Mahn** et Mlle **Micheline Cohen**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'étude thermique des alliages cérium-magnésium, effectuée par Vogel en 1915 (1) fait apparaître les composés $CeMg_9$, $CeMg_3$ et CeMg dont l'existence a été confirmée par l'une de nous (2), grâce à l'analyse thermomagnétique entre 78 et 300° K. Laves (3) ayant individualisé aux rayons X, pour des titres compris entre $CeMg_3$ et CeMg, une phase $CeMg_2$, Vogel et Heumann (4) ont repris l'étude des diagrammes d'état des alliages riches en cérium. A l'aide de mesures d'effets thermiques (au chauffage et au refroidissement), de l'étude micrographique et des diagrammes X des alliages trempés, ils ont pu montrer l'existence d'une phase $CeMg_2$ qui, au cours du refroidissement, se forme à partir du liquide à 711° et se détruit vers 615° C, en donnant les deux composés de titres voisins : $2\,CeMg_2 \rightleftharpoons CeMg + CeMg_3$.

Il était intéressant d'essayer de vérifier la formation de $CeMg_2$ par d'autres méthodes physiques. Dans ce but, nous avons entrepris des mesures magnétiques et dilatométriques, entre 0 et 680° C, sur des alliages cérium-magnésium titrant de 66 % ($CeMg_3$) à 85 % (CeMg) de cérium, encadrant ainsi le titre du composé $CeMg_2$ (74 %). Les échantillons ont été recuits plusieurs heures au-dessous de 600° pour obtenir surtout un mélange de CeMg et $CeMg_3$.

1° Les mesures du coefficient d'aimantation χ ont été effectuées, dans un champ de 6350 œrsteds, en atmosphère inerte. Pour tous les alliages étudiés, les courbes $1/\chi = f(t)$ mettent en évidence :

a. une augmentation brusque de χ à $641 \pm 2°$ C au cours du chauffage (courbe en pointillé). Cette variation est maxima (5 %) au titre de 74 % de cérium.

b. Un phénomène inverse se produisant incomplètement à $580° \pm 10°$ C au cours du refroidissement (hystérésis notable).

2° Les courbes de dilatation directe et différentielle ont été enregistrées, pour de nombreux titres, avec un dilatomètre mécanique Chévenard (échantillons de 65 mm de longueur). Deux vitesses ont été utilisées : 150 et 300° par heure ; elles fournissent exactement les mêmes résultats. On remarque :

a. Sur les courbes de dilatation différentielle (*voir* la courbe en trait plein) une transformation très importante se produisant à $637° \pm 60°$ C à température ascendante et à $580° \pm 10°$ C à température descendante comme dans le cas de l'étude magnétique :

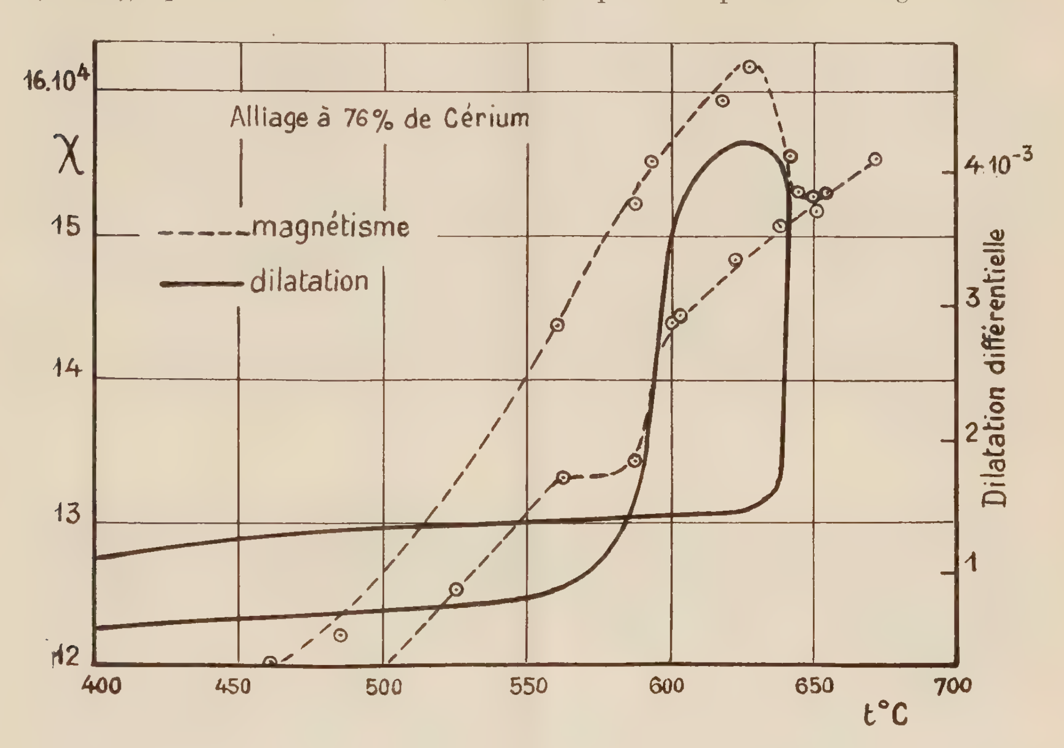
(1) *Z. anorg. Allgm. Chem.*, 91, 1915, p. 277.

(2) F. Mahn, *Thèse*, Paris, Masson et Cie, 1948.

(3) *Naturwissenschaften*, 31, 1943, p. 96.

(4) *Metallforschung* B. II Heft 1, 1947, p. 1.

b. Sur les courbes de dilatation directe, une variation brusque de l'allongement unitaire $(l_t - l_0)/l_0$ entre 630° et 645° C. Cette variation est maximum $[(l_t - l_0)/l_0$ passe de 12.10^{-3} à $15,5.10^{-3}$, ce qui correspond à une augmentation



de volume de 1 %) lorsque le titre en cérium est voisin de 74 %. Au titre de 69 %, l'augmentation de volume n'est plus que de 0,3 %. Elle est nulle lorsque le titre en cérium est inférieur à 66 % ($CeMg_3$); la courbe de dilatation est alors linéaire et sensiblement réversible.

Notons que les phénomènes de fluage qui deviennent gênants vers 450° C pour le cérium pur ne sont guère sensibles avant 680° C pour les alliages titrant de 60 à 85 % de cérium. C'est grâce à cette propriété que la présente étude a pu être menée a bien.

En conclusion, l'étude magnétique et dilatométrique des alliages cérium-magnésium titrant de 66 à 85 % de cérium met en évidence une transformation très nette en phase solide, avec hystérésis. Une augmentation brusque du coefficient d'aimantation et du volume de l'alliage s'observe à 637° ± 6° C au cours du chauffage. L'amplitude de ce phénomène est maximum pour les alliages titrant environ 74 % de cérium ($CeMg_2$), ce qui paraît confirmer la formation en phase solide de $CeMg_2$ déjà signalée ([3]), ([4]). La transformation inverse se produit à 580° ± 10° C pendant le refroidissement.

Cette étude, de plus, met en évidence la résistance au fluage du cérium par addition de magnésium.

MAGNÉTISME. — *Énergie d'anisotropie et dureté magnétique de la magnétite monocristalline*. Note (*) de M. **Henri Danan**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Pour déterminer l'approche à la saturation dans les différents axes de monocristaux ferromagnétiques, on a étudié quatre monocristaux naturels de magnétite. Les mesures ont été effectuées à 20°C par la méthode d'extraction ([1]), dans des champs intérieurs allant jusqu'à 25 000 Oe. Les cristaux utilisés sont octaédriques, leurs sommets sont meulés, de telle sorte que chaque échantillon présente une symétrie approximativement sphérique, donnant un coefficient de champ démagnétisant mesuré à peu près identique dans les trois directions cristallographiques principales.

On a d'une part, déterminé les constantes d'anisotropie K_1 relatives au terme quadratique de l'énergie d'anisotropie

$$E_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)$$

en évaluant le travail d'aimantation dans les axes binaire (E_{110}) et quaternaire (E_{100}); on a : $E_{110} - E_{100} = K_1/4$; d'autre part on a vérifié que la loi d'approche à la saturation dans les champs forts est de la forme : $J = J_s(1 - a/H)$ dans les trois directions cristallographiques principales et déterminé les duretés correspondantes.

			N° (*) I.	II.	III.	IV.
$K_1.10$ [illegible]	Avant recuit		0,87	1,15	0,73	0,84
	Recuit		1,05		1,12	
	Trempé			–	1,12	–
a	Avant recuit	a_{100}	35	37	32	25
		a_{110}	30	27	30	23
		a_{111}	25	26	21	17
		a_{111}/a_{100}	0,71	0,70	0,66	0,68
	Recuit	a_{100}	32	–	26	–
		a_{110}	21	–	16	–
		a_{111}	21	–	15	
		a_{111}/a_{100}	0,66	–	0,58	-
	Trempé	a_{100}	–	–	28	
		a_{110}	–	-	20	–
		a_{111}	–	–	16	
		a_{111}/a_{100}	–	–	0,57	–
J_s			457,5	452,3	461,4	479,2

(*) Les échantillons II, III et IV proviennent respectivement du Schwarzer Grat, de Monte Rosa et du Zillerthal. L'échantillon I est de provenance inconnue. Les densités (mesurées) sont 5,12 (I), 5,00 (II), 5,08 (III) et 5,18 (IV).

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) P. Taglang, *Thèse*, Strasbourg, 1950.

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le tableau; K_1 est la constante d'anisotropie en ergs par centimètre cube, a la dureté magnétique, J_s l'aimantation à saturation en u. C. G. S. par centimètre cube.

1° *Constante d'anisotropie.* — On voit sur le tableau que les valeurs de K_1 pour les quatre échantillons non recuits sont différentes et plus faibles en valeur absolue (sauf pour l'échantillon II) que celles indiquées par d'autres auteurs [$K_1 \simeq -1,1.10^5$ (²)]. Ces différences pourraient être dues à l'existence de tensions internes dans les monocristaux étudiés; en effet si de telles tensions σ_i existent, il leur correspond dans la direction de mesure considérée, l'énergie $U_{hkl}(\sigma_i)$ [$U_{hkl}(\sigma_i) = 0$ pour $\sigma_i = 0$], et l'on a : $E_{110} - E_{100} = K_1/4 + U_{110}(\sigma_i) - U_{100}(\sigma_i)$.

En admettant comme première approximation que U_{hkl} puisse s'exprimer à l'aide de la formule de M. Kersten (³) et que l'on ait $U_{hkl} = |\lambda_{hkl}|\sigma_i$, on trouve avec les valeurs mesurées par C. W. Heaps (⁴) pour la magnétite :

$$E_{110} - E_{100} = \frac{K_1}{4} + 26.10^{-6}\sigma_i, \tag{1}$$

K_1 étant négatif (axe de facile aimantation suivant [111]) on voit que la valeur absolue de $(E_{110} - E_{100})$ sera inférieure à celle de K_1.

Pour vérifier cette hypothèse on a recuit sous vide à 530° C pendant 20 h les échantillons I et III; après ce recuit on a trouvé pour K_1 des valeurs assez proches de celle trouvée pour l'échantillon II, et de celles déterminées par d'autres auteurs (l'aimantation à saturation n'ayant pas varié). En supposant qu'après recuit les tensions internes résiduelles soient négligeables, on peut à l'aide de (1) évaluer l'ordre de grandeur des tensions internes. On trouve des valeurs de l'ordre de 2 à 3 kg/mm². On a essayé sur l'un des monocristaux recuits (échantillon III) de faire apparaître des tensions internes en le trempant à partir d'une température supérieure à celle du point de Curie. Cette trempe effectuée à partir de 615° C n'a entraîné aucune modification de la valeur de K_1 trouvée après recuit.

2° *Approche à la saturation.* — On constate que les duretés magnétiques sont du même ordre de grandeur pour les quatre cristaux et nettement différentes dans les directions de facile (a_{111}) et de difficile aimantation (a_{100}). La valeur de a dans l'axe binaire (a_{110}) est tantôt proche de a_{100}, tantôt de a_{111}. Ce dernier effet semble être lié à l'état du cristal : avant recuit a_{110} est voisin de a_{100} (échantillons III et IV; échantillon I douteux); après recuit a_{110} prend une valeur très voisine de a_{111} (échantillons I et III); pour l'échantillon II qui donne une valeur normale de K_1 et auquel attribue des tensions internes

(²) Calculée à partir des mesures de V. Quittner, *Ann. Phys.* [4], 30, 1909, p. 289; mesurée par résonance ferromagnétique : L. R. Bickford, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 449.

(³) *Z. Phys.*, 76, 1932, p. 505.

(⁴) *Phys. Rev.*, 24, 1924, p. 60.

insignifiantes on a aussi $a_{110} \simeq a_{111}$. D'autre part les échantillons I et III ont montré qu'après recuit les trois coefficients a_{100}, a_{110} et a_{111} avaient diminué ; la trempe de l'échantillon III, qui ne modifie pas la valeur de K_1, augmente cependant, quoique légèrement, les coefficients a_{100}, a_{110} et a_{111} et éloigne la valeur a_{110} de celle de a_{111}.

On remarque enfin que le rapport a_{111}/a_{100} semble constant aux erreurs d'expérience près.

En résumé on peut dire que :

1° Les monocristaux naturels de magnétite peuvent présenter des tensions internes.

2° L'approche à la saturation dans les champs forts se fait en $1/H$ dans les trois directions cristallographiques principales avec *des duretés nettement différentes dans les directions de facile et difficile aimantation*. L'influence des tensions internes sur les valeurs des duretés bien que sensible ne semble pas en relation simple avec elles.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Calcul du potentiel axial dans une lentille électrostatique à trois électrodes.* Note (*) de M. **Pierre Ehinger**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode de calcul du potentiel axial que nous avons développée pour des lentilles à deux cylindres coaxiaux ([1]) est étendue au cas des lentilles à trois électrodes, l'électrode centrale étant épaisse. Nous donnons les formules permettant le calcul numérique du potentiel. Les vérifications expérimentales prouvent que la méthode est précise.

1. Considérons une lentille à trois électrodes. Chaque moitié peut être assimilée à une lentille à deux cylindres pour laquelle notre méthode de calcul s'applique. Nous prenons les notations indiquées sur la figure.

Si z_0 et V_0 désignent l'abscisse et le potentiel du plan équipotentiel, les relations données dans la Note précédente deviennent après un changement d'origine approprié :

$$z_0 = \frac{z_1 R_2 + z_2 R_1}{R_1 + R_2}, \tag{1}$$

$$V_0 = \frac{V_1 R_2 + V_2 R_1}{R_1 + R_2}. \tag{2}$$

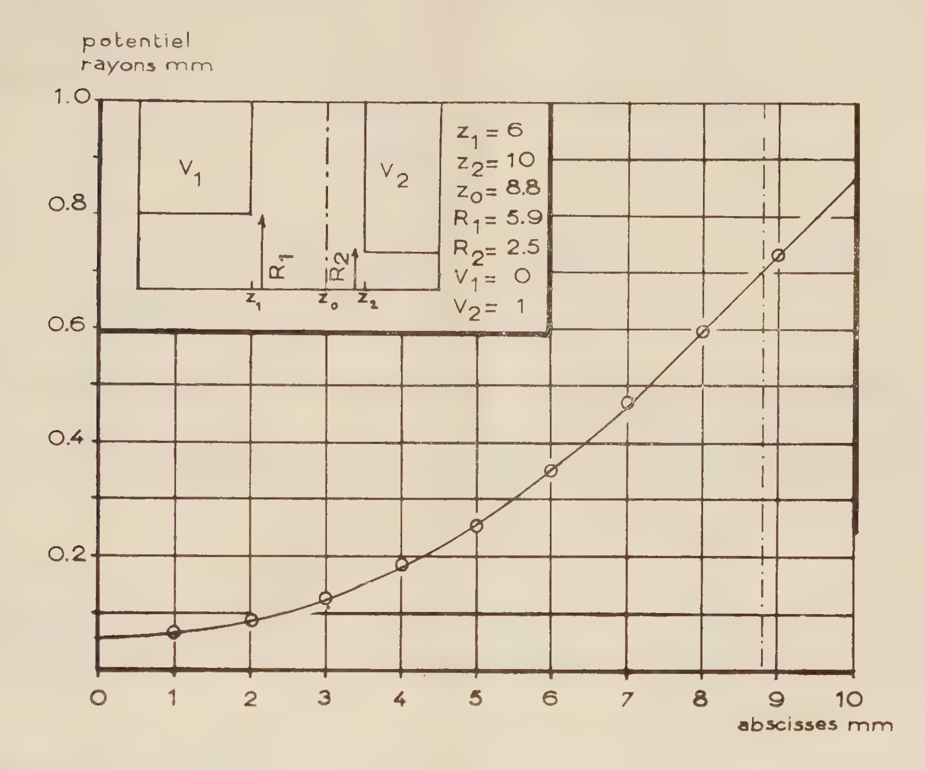
En adoptant toujours l'hypothèse de Bertram sur les cylindres limites, nous calculons alors le potentiel en cherchant dans chaque région une solution de la forme :

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{1}^{\infty} \left(A_n e^{j_n \frac{z}{R_i}} + B_n e^{-j_n \frac{z}{R_i}} \right) J_0\left(j_n \frac{r}{R_i} \right), \quad \text{avec} \quad i = 1 \quad \text{ou} \quad 2 \quad \text{et} \quad J_0(j_n) = 0, \tag{3}$$

(*) Séance du 8 mars 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 879.

en suivant la méthode donnée par M. Y. Bernard ([2]). Nous obtenons



le potentiel axial en faisant $r = 0$, ce qui donne les relations suivantes pour la région positive :

$$
(4)\quad
\left\{
\begin{aligned}
\Phi_1 &= V_1 + 2kR_1 \sum_1^\infty \frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)} \frac{\operatorname{ch} j_n \dfrac{z}{R_1}}{\operatorname{ch} j_n \dfrac{z_0}{R_1}} \operatorname{sh} j_n \frac{z_0 - z_1}{R_1},\\
\Phi_2 &= V_1 + k(z - z_1) + 2kR_1 \sum_1^\infty \frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)} \frac{\operatorname{ch} j_n \dfrac{z_1}{R_1}}{\operatorname{ch} j_n \dfrac{z_0}{R_1}} \operatorname{sh} j_n \frac{z_0 - z}{R_1},\\
\Phi_3 &= V_1 + k(z - z_1) - 2kR_2 \sum_1^\infty \frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)} \operatorname{sh} j_n \frac{z - z_0}{R_2}\, e^{-j_n \frac{z_2 - z_0}{R_2}},\\
\Phi_4 &= V_2 - 2kR_2 \sum_1^\infty \frac{1}{j_n^2 J_1(j_n)} \operatorname{sh} j_n \frac{z_2 - z_0}{R_2}\, e^{-j_n \frac{z - z_0}{R_2}},
\end{aligned}
\right.
$$

avec

$$
k = \frac{V_2 - V_1}{z_2 - z_1}.
$$

([2]) *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 384 et 385.

2. Le procédé précédent semble exiger que les cylindres soient longs. Comme ce n'est pas le cas pour l'électrode centrale, nous avons cherché à vérifier que les équations (1) et (2) sont tout de même valables, par des mesures à la cuve rhéographique. Nous avons trouvé que ces formules conviennent encore pour de faibles longueurs. A titre d'exemple, pour :

$$z_1 = 2\ \text{mm}, \quad z_2 = 250\ \text{mm}, \quad R_2 = 55\ \text{mm}, \quad V_1 = 0, \quad V_2 = 1;$$

on trouve :

R_1.	z_0 calculé.	z_0 mesuré.	V_0 calculé.	V_0 mesuré.
55	125	128	0,50	0,54
110	167	170	0,67	0,71
220	200	200	0,80	0,83

Ceci montre que notre procédé de calcul est valable jusqu'au cas limite des lentilles à électrode centrale mince.

A titre d'application, nous avons calculé le potentiel axial à l'aide des formules (4) dans la lentille dont les paramètres sont

$$z_1 = 6\ \text{mm}, \quad z_2 = 10\ \text{mm}, \quad R_1 = 5{,}88\ \text{mm}, \quad R_2 = 2{,}52\ \text{mm}, \quad V_1 = 0, \quad V_2 = 1,$$
$$z_0 = 8{,}8\ \text{mm}, \quad V_0 = 0{,}7\ \text{mm}.$$

La figure donne les résultats de ce calcul ainsi que les points expérimentaux obtenus à l'aide d'une cuve rhéographique; on voit que la précision de la méthode est satisfaisante.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption infrarouges d'ionones et de méthyl-ionones*. Note (*) de MM. **Yves-René Naves** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les ionones α et β, et leurs homologues par substitution dans la chaîne latérale, se distinguent très aisément par leurs spectres d'absorption infrarouges. L'introduction du groupement méthyle entraîne des modification profondes.

Pour confirmer l'intérêt des spectres d'absorption infrarouges, entre 1700 et 700 cm^{-1}, relativement à la constitution d'ionones et d'irones (méthyl-6-ionones) [1], nous avons étudié six ionones qui possèdent une double isomérie : l'une provient de la position de la liaison éthylénique dans le cycle passage des α-ionones (radical R) aux β-ionones (radical R′), l'autre de la nature de la chaîne carbonée (méthyl et isométhyl). La figure 1 représente les courbes de transmission

$$\text{(I)}\quad R-CH=CH-CO-CH_3, \qquad \text{(II)}\quad R-CH=CH-CO-CH_2-CH_3$$
$$\text{(III)}\quad R-CH=C(CH_3)-CO-CH_3$$

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) Y.-R. Naves et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 389; 234, 1952, p. 924 et 1148; *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. M 112.

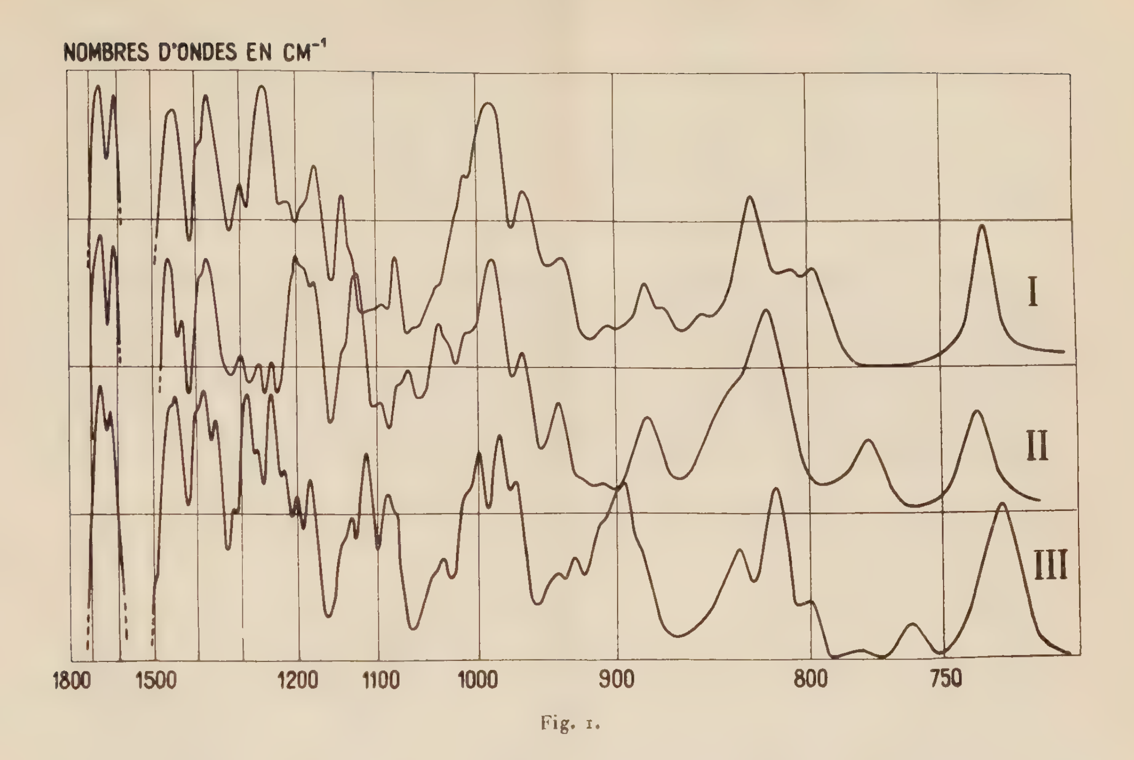

NOMBRES D'ONDES EN CM⁻¹
I
II
III
1800
1500
1200
1100
1000
900
800
750

Fig. 1.

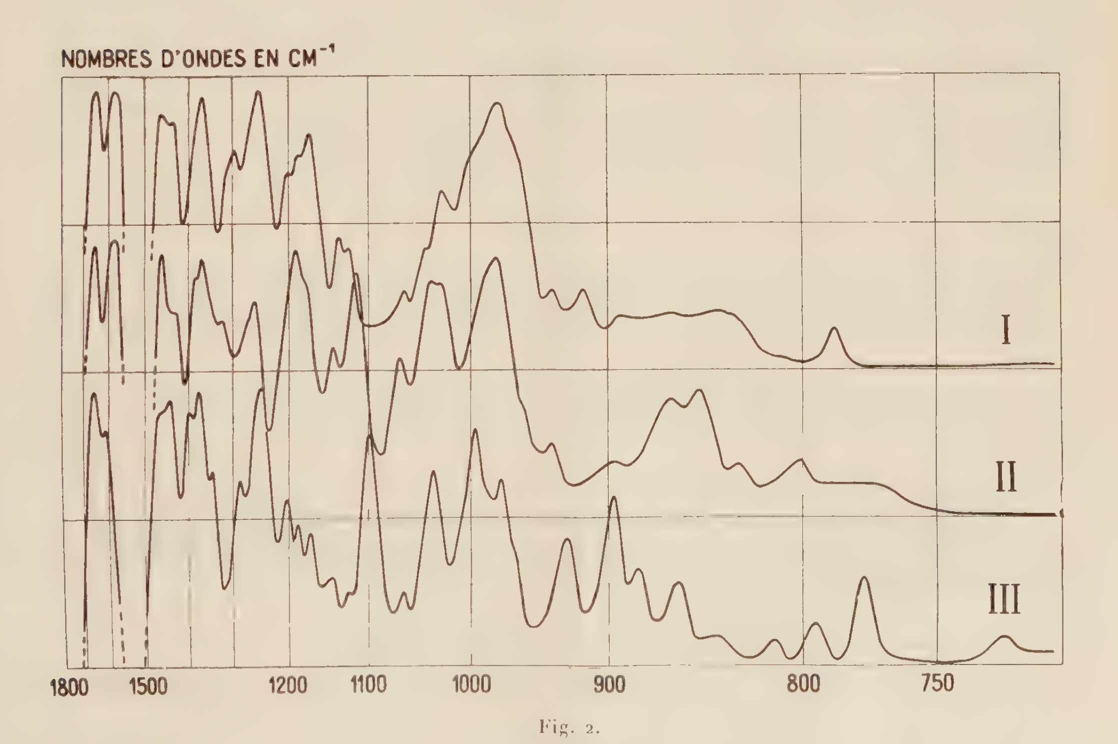

NOMBRES D'ONDES EN CM⁻¹
I
II
III
1800
1500
1200
1100
1000
900
800
750

Fig. 2.

La figure 2 se rapporte aux produits dans lesquels R′ remplace R ([2]).

R = CH_3, CH_3, C, H_2C, CH—, H_2C, C —CH_3, CH

R′ = CH_3, CH_3, C, H_2C, C—, H_2C, C—CH_3, CH_2

1. *Étude de quelques groupements particuliers.* — Comme précédemment, la conjugaison entre deux « doubles liaisons » amène un abaissement dans les nombres d'ondes des bandes : dérivés α, C = O et C = C de la chaîne latérale, dérivés β, en plus, C = C du cycle et C = C de la chaîne latérale. On caractérise toujours les dérivés α par une bande forte entre 815 et 828 cm^{-1}, qui manque avec les dérivés β. L'interprétation de la région 980-990 cm^{-1}, pour les ionones et *n*-méthyl-ionones, avec des vibrations gauches des atomes d'hydrogène du groupement — CH = CH —, n'est naturellement plus valable pour les isométhyl-ionones.

2. *Distinction des isomères.* — La méthode spectrographique infrarouge se présente non seulement très sensible pour caractériser les isomères α et β, mais encore pour distinguer des composés aussi voisins que les *n*-méthyl et isométhyl-ionone. De plus, le passage des ionones aux dérivés *n*-méthyl et isométhyl se traduit par une transformation complète du spectre. Il nous fournit l'occasion de rappeler de précédentes conclusions d'ailleurs évidentes ([1]) : *le découpage d'une molécule en éléments structuraux peut aider à l'interprétation du spectre, mais il doit être utilisé avec la plus grande prudence, car les oscillations d'une molécule proviennent simultanément de toutes ses parties.*

Des interprétations détaillées des spectres paraîtront dans un autre recueil.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement γ émis par* $^{133}_{77}$Ba.

Note (*) de M. **Michel Langevin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude au spectromètre γ à scintillation, du rayonnement émis par $^{133}_{77}$Ba (dix ans), montre l'existence de quatre rayonnements γ d'énergie respective 73, 81,5, 290 et 363 keV.

La source de $^{133}_{77}$Ba a été obtenue par séparation chimique du Ba à partir de chlorure de cæsium irradié en deutons au Cyclotron du Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France ([1]).

([2]) Préparations : Naves, Barbier et Ardizio, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. M 247 et 639.

(*) Séance du 15 mars 1954.

([1]) M. Langevin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 689.

L'étude au spectromètre à scintillation [2] du rayonnement γ émis par cette source a été effectuée environ 12 mois après l'irradiation. Dans ces conditions, seule subsiste l'activité de longue période correspondant à la désintégration du nuclide $^{133}_{77}Ba$ (dix ans).

D'après les travaux de D. C. Kalbfell et R. A. Cooley d'une part [3], et Fu Chun Yu et J. D. Kurbatov d'autre part [4], la décroissance de $^{133}_{77}Ba$ se ferait par capture K pure suivie par l'émission en cascade de deux rayonnements respectivement de 320 et de 81 keV.

L'examen au compteur à scintillation du rayonnement γ énergique de $^{133}_{77}Ba$, après interposition d'un absorbant de 1 mm de Cd destiné à éliminer les effets de superposition dus à la présence d'une composante moins énergique du rayonnement, permet de mettre en évidence l'existence de deux rayonnements γ d'énergie 290 ± 4 keV et 363 ± 2 keV (*fig.* 1).

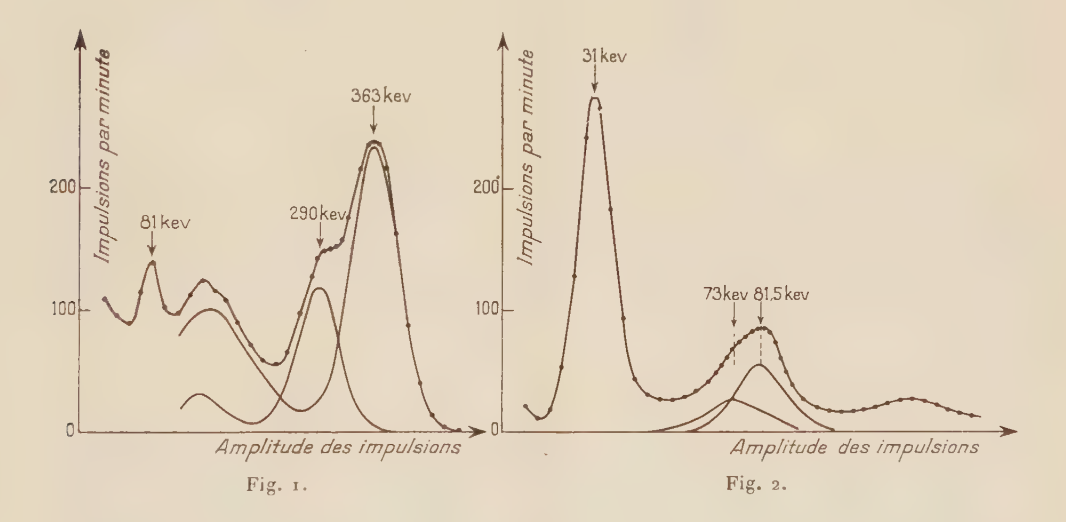


Fig. 1. Fig. 2.

L'étude sans absorbant de la composante molle du rayonnement γ révèle, en plus d'une raie intense due aux photons K du cæsium, l'existence d'un rayonnement complexe d'énergie environ 80 keV. La décomposition de ce rayonnement par absorption sélective en géométrie appropriée, par le platine, montre l'existence de deux rayonnements γ de 73 ± 2 keV et de $81{,}5 \pm 1$ keV (*fig.* 2).

Les coefficients de conversion interne des photons de 73, de 290 et de 363 keV n'étant pas connus, il ne nous est pas possible de préciser les rapports d'embranchement des divers rayonnements γ de $^{133}_{77}Ba$.

Toutefois, l'intensité relative des rayonnements étudiés ainsi que les

(2) M. Langevin, G. Allard et G. Corbe, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 691.

(3) *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 91.

(4) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 34.

indications obtenues par l'étude de la superposition dans le détecteur des différents rayonnements émis simultanément (superposition due à la géométrie voisine de 2 π imposée par la faible activité de la source) nous permet de suggérer le schéma de désintégration ci-dessous (*fig.* 3).

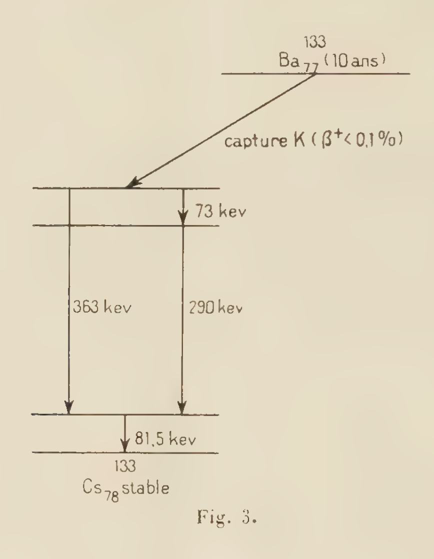


Fig. 3.

La présence d'aucun autre rayonnement γ n'ayant pu être constatée, la désintégration par émission de positons, si elle existe, est inférieure au millième du nombre total de désintégrations.

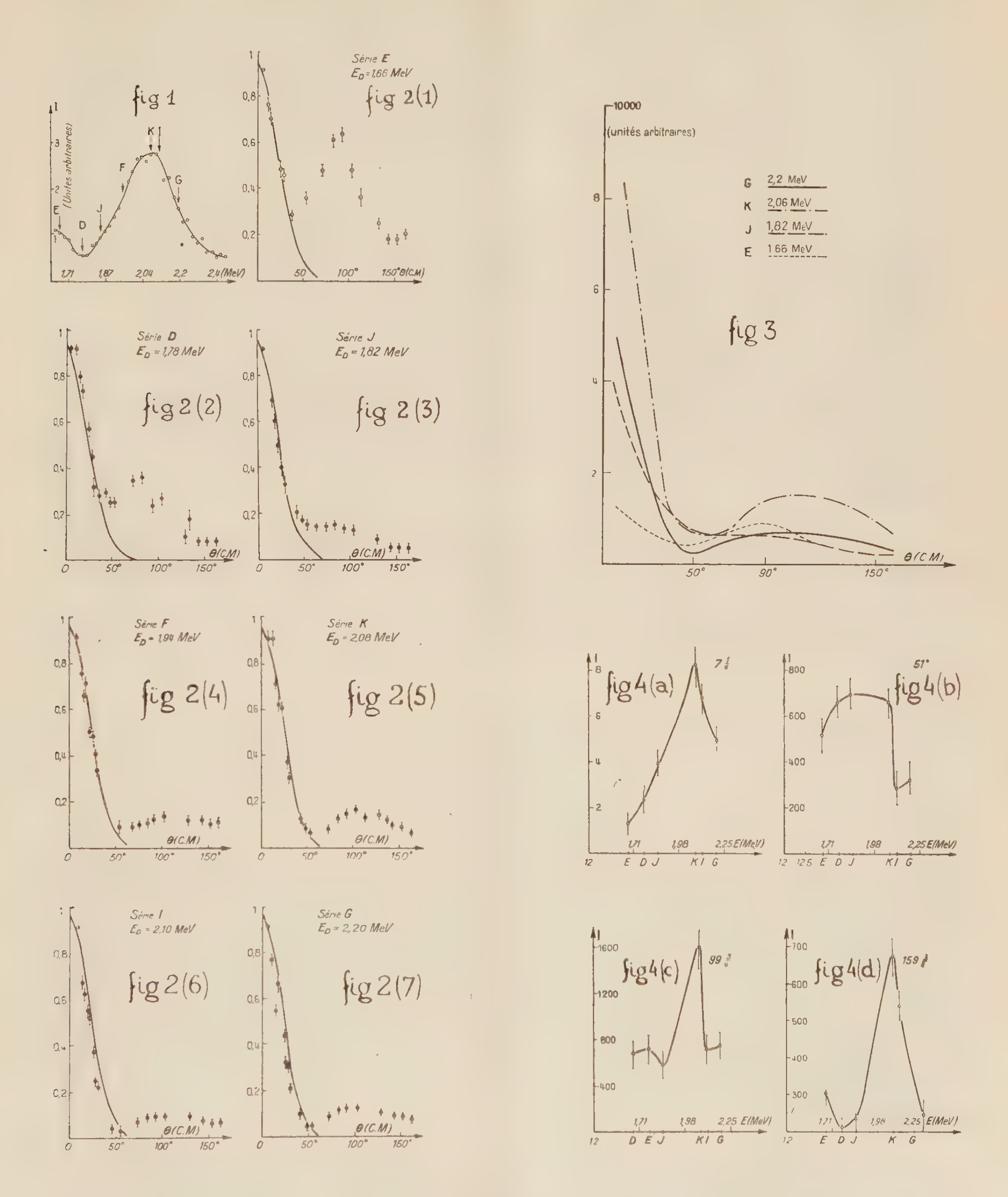
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Évolution de la distribution angulaire des protons* $^{16}O(d, p)^{17}O^*$ *au voisinage d'une résonance de capture du deutéron.* Note de MM. **André Berthelot**, **René Cohen**, **Eugène Cotton**, Mme **Henriette Faraggi**, MM. **Tovy Grjebine**, **Antoine Levêque**, **Victor Naggiar**, Mme **Monique Roclawski-Conjeaud** et Mlle **Dolly Szteinsznaider**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons cherché à observer expérimentalement la compétition entre le mécanisme de rupture en vol du deutéron (stripping) et celui de la formation du noyau composé dans les réactions (*d*, *p*). Dans ce but, nous avons étudié l'évolution de la distribution angulaire des protons de la réaction $^{16}O(d, p)^{17}O^*$ (niveau de 875 keV) en fonction de l'énergie des deutérons E_D (variant de 1,5 à 2,3 MeV), étant donnée l'existence d'une résonance de capture des deutérons, signalée par ailleurs, au voisinage de 2,1 MeV [1].

Nous avons remesuré les courbes d'excitation de cette réaction à 105° avec un compteur à scintillation et à 150° avec un compteur proportionnel en utilisant

[1] Heydenburgh et Inglis, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 230.

les deutérons fournis par l'accélérateur électrostatique de Saclay, dans son étape préliminaire de fonctionnement. La courbe obtenue à 150° est repré-



sentée figure 1. Bien que nos points expérimentaux soient plus serrés que ceux des auteurs précédents, la résonance est restée large.

Les distributions angulaires ont été étudiées pour les énergies de deutérons suivantes : E, 1,66; D, 1,78; J, 1,82; F, 1,94; K, 2,06; I, 2,10 et G, 2,20 MeV

indiquées par des flèches sur la figure 1. Le faisceau canalisé frappait une cible mince de formvar métallisé (130 μg formvar, 40 μg or) sous une incidence de 45°. Les protons émis dans toutes les directions étaient recueillis sous incidence rasante dans des émulsions nucléaires disposées de 5 en 5° sur une circonférence centrée sur la cible (rayon 23 cm). L'écart était réduit à 2°,5 pour les émulsions situées entre 0 et 30°. Il a été dépouillé de 16 à 20 plaques pour chaque série (80 mm² sur chacune) pour des angles choisis selon l'allure générale de chaque courbe.

I. Il est dès maintenant possible de comparer les formes des sept distributions angulaires obtenues (rapportées au système du centre de masse) aux courbes calculées d'après la théorie de Butler. Les courbes ont été normalisées pour un angle de 8°, et représentées figure 2 par énergies croissantes.

a. Pour toutes les énergies *y compris l'énergie de la résonance* (K) il existe un maximum vers l'avant, plus ou moins accentué, en accord avec la courbe théorique de Butler pour $l_N = 0$ [2]; cet accord existe pour les angles inférieurs à 30° à toutes les énergies et s'étend à 60° pour les énergies supérieures à 1,8 MeV.

b. Au delà de 30°, les formes évoluent avec l'énergie. Entre 1,6 et 1,8 MeV il existe un maximum vers 80° d'amplitude comparable au maximum vers l'avant. Ce maximum disparaît vers 1,8 MeV, et il apparaît un léger maximum vers 110° dont l'amplitude est très faible relativement à celle du maximum vers l'avant.

c. La distribution angulaire, à la résonance, ne présente pas de symétrie par rapport à 90°.

II. En rapportant les courbes obtenues au même nombre de deutérons incidents, on obtient la variation du rendement relatif avec l'énergie pour les différents angles. Pour la clarté du dessin, la figure 3 ne comporte que quatre des distributions angulaires ainsi normalisées. Les figures 4 donnent les courbes d'excitation obtenues pour quatre angles. On peut constater que l'effet de résonance existe pour tous les angles, *y compris vers l'avant*, avec une amplitude moins marquée entre 40 et 80°. Le rapport des amplitudes maxima-minima, extrapolé à 0°, est de l'ordre de 4 ± 2. Des expériences sont en cours pour préciser ce dernier point. Un compte rendu plus détaillé paraîtra ultérieurement.

---

(2) Cette valeur de l_N avait déjà été obtenue par Burrows, Gibson et Rotblat (*Proc. Roy. Soc.*, 1951, 210 A, p. 534) pour $E_d = 8$ MeV. Les distributions angulaires sont en accord avec les mesures de Heydenburg et Inglis qui portaient sur 5 angles supérieurs à 35°.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Relaxation nucléaire en champ alternatif.* Note (*) de MM. **Claude Manus**, **Robert Mercier**, **Pierre Denis**, **Georges Béné** et **Richard Extermann**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une méthode nouvelle de détermination du temps de relaxation magnétique nucléaire T_1 est proposée; elle est basée sur l'étude de la résonance en champ alternatif.

Nous avons signalé ailleurs [1] l'observation de la résonance magnétique nucléaire à l'aide d'un dispositif de Bloch où l'on remplace le champ constant par un champ purement alternatif. Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence des effets de relaxation sur l'amplitude des signaux de résonance observés. En première approximation, le signal, d'amplitude constante tant que les temps de relaxation T_1 et T_2 sont petits par rapport à la période T du champ alternatif, diminue très rapidement de près de 50 % lorsque $T_1 = T/2$.

La pente de cette décroissance diminue progressivement et le signal disparaît pratiquement lorsque $T_1 \approx 2\,T$. [On sait que, dans un champ constant, l'amplitude du signal varie très peu tant que $T/5 \leq T_1 \leq 5\,T$ [2]].

Nos expériences ont porté sur des solutions aqueuses de nitrate ferrique de concentrations comprises entre N/10 et N/400. L'étude a été faite pour cinq fréquences comprises entre 15 et 80 cycles p. s. La fréquence de Larmor des protons était d'environ 350 Kc/s.

Une interprétation théorique « asymptotique », tenant compte seulement de la variation sinusoïdale du champ magnétique $H = H_0 \sin 2\pi t/T$ et de la forme exponentielle de l'approche de l'équilibre

$$M = M_0(1 - e^{-t/T_1}),$$

ne rend compte que partiellement des faits observés.

Conformément aux résultats expérimentaux :

1° Si $T_1 < T$ l'amplitude du signal reste constante et a approximativement la même valeur que dans un champ constant;

2° si $T_1 > T$ aucun signal n'est observable;

3° la variation d'intensité du signal très rapide a lieu dans la zone $T/10 < T_1 < T/2$.

Mais la décroissance observée est beaucoup plus lente que ne le prévoit cette théorie; l'intensité, lorsque $T_1 = T/2$, est supérieure à 50 % de sa valeur pour $T_1 \ll T$ alors que la théorie prévoit moins de 3 %. Cela est dû à une

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) C. Manus, R. Mercier, G. Béné, P. Denis et R. Extermann, *J. Phys. et Rad.*, 1954 (sous presse).

(2) G. Béné, P. Denis et R. Extermann, *Archives des Sciences*, 4, 1951, p. 266.

interaction entre les résonances correspondant aux valeurs positives et négatives du champ alternatif. Cet effet est évident puisque les résonances sont encore nettement visibles pour $T_1 = 2T$ ([3]). Le phénomène observé, analogue aux « échos de spins » nous donne une méthode nouvelle et précise de détermination du temps de relaxation T_1 par comparaison directe à la période du champ alternatif directeur.

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Sur le « collapse » des films de protéines et ses applications à la mesure de l'aire de la molécule superficielle.* Note de Mlle **Nicole Benhamou**, transmise par M. Jacques Duclaux.

On a déterminé à la pression de « collapse » l'aire de la molécule superficielle d'oxyhémoglobine, qui se rapprocherait alors de celle de la molécule dans le cristal; l'aire reste sensiblement constante lors de la scission de la molécule en deux fragments. Cette scission se ferait comme par dédoublement de deux palets superposés.

Rappelons que lorsqu'on comprime sur un support liquide une couche superficielle d'acide gras on arrive à une aire moléculaire au-dessous de laquelle le film n'est plus stable. Si l'on poursuit la compression il se produit un équilibre entre la couche monomoléculaire et la phase tridimensionnelle. L'expérience montre que pour les acides gras saturés l'aire de la molécule du film dans ces conditions est de l'ordre de grandeur de la section de la molécule dans le cristal étudié aux rayons X ([1]). On peut être tenté de transposer ces propriétés aux couches superficielles de protéines. Si l'on comprime des films protéiques, on constate sur la courbe pressions-surfaces, entre 20 et 30 dynes/cm, malgré la difficulté des mesures (film imparfaitement stable), une sorte d'inflexion comparable à un point de « collapse » ([2]); on peut essayer de rapprocher l'aire de la molécule superficielle en ce point de l'aire de la base de la molécule dans le cristal.

Nous avons d'abord vérifié sur la *gliadine* (étalée à partir de solutions) que le point considéré comme point de « collapse » (vers 22 dynes/cm) est proche de la pression limite (25 à 26 dynes/cm) obtenue par étalement spontané de gliadine solide, pression qui *pourrait* correspondre à un équilibre entre le film et la parcelle.

« Collapse » de l'oxyhémoglobine. — Nous avions autrefois évalué l'aire de l'oxyhémoglobine sous 5 dynes/cm en signalant le choix très arbitraire de cette pression ([3]). Les courbes pressions-surfaces d'oxyhémoglobine étalée sur

---

([3]) M. Kastler nous a suggéré une variante de la méthode des échos de spins qui met en œuvre un champ purement alternatif.

([1]) C. G. Lyons et E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.* A, **124**, 1929, p. 333; D. G. Dervichian, *Thèse*, Paris, 1936.

([2]) H. B. Bull, *Advances in Protein Chem.*, 3, 1947, p. 95.

([3]) N. Benhamou, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 624.

différents supports présentent à hautes pressions, comme celles de la gliadine, un point d'inflexion, dont la hauteur varie légèrement suivant la nature du support. Des concentrations superficielles déterminées à cette pression on peut déduire « l'épaisseur » moyenne du film (en prenant comme densité du film protéique 1,3) et l'ordre de grandeur de l'aire occupée par une molécule superficielle sur le support connaissant la masse moléculaire M. Les résultats obtenus avec des échantillons d'oxyhémoglobine humaine, dont les solutions de 0,1 à 0,3 g/l diluées dans des tampons phosphates M/45 pH 7,4 étaient étalées sur différents supports, sont résumés dans le tableau.

Support liquide. Tampon.	pH.	M.	Pression de collapse (dynes/cm).	Concentration superficielle au collapse (mg/m²).	« Épaisseur » du film (Å).	Aire occupée par une molécule (Å²).
$(Na_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/45	7	70 000	22	3,3	25	3 500
$(K_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/25	6,9	70 000	22	3,45	27	3 300
Biphtalate de potassium M/40 et NaOH	4,55	35 000	22	2	15	2 900
	4,5	35 000	22	1,8	14	3 200
$(Na_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/45 et 0,5 M NaCl	6,9	35 000	24	1,9	14	3 100
$(K_2HPO_4 + KH_2PO_4)$ M/25 et 0,75 M $(NH_4)_2SO_4$	6,9	32 000	22	1,8	14	3 000

L'appareil utilisé est le manomètre à suspension pendulaire de J. Guastalla [4].

1° Au voisinage du pH isoélectrique, dans les conditions où la molécule est entière (M=70000), l'aire de base de la molécule superficielle se rapproche de l'aire occupée par une molécule du cristal [5]. (Une molécule à projection circulaire ayant pour diamètre 55 Å aurait dans le film, suivant que l'assemblage en serait triangulaire ou carré, une aire d'environ 2600 Å² ou d'environ 3050 Å²). Ceci serait en faveur de l'hypothèse suivant laquelle à l'inflexion les molécules seraient aussi serrées que dans un cristal.

2° Dans les conditions où la molécule est scindée en deux fragments [4<pH<5 ou support neutre riche en sels : NaCl ou $(NH_4)_2SO_4$ [6]] « l'épaisseur » du film diminue de moitié et l'aire de base reste sensiblement la même.

Le présent travail permet de confirmer notre ancienne hypothèse [3] d'une scission analogue au dédoublement de deux palets superposés. Ces derniers résultats sont à rapprocher de ceux d'Imahori sur l'hémoglobine de cheval [7].

---

(4) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 973 et *Cahiers de Physique*, 10, 1942, p. 30.

(5) J. Boyes Watson, E. Davidson et M. F. Perutz, *Proc. Roy. Soc.* A., 191, 1947, p. 83; W. L. Bragg et M. F. Perutz, *Proc. Roy. Soc.* A, 213, 1952, p. 425 et *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 277 et 323.

(6) Le sulfate d'ammonium souvent employé pour favoriser l'extension des protéines agit ici comme agent de scission.

(7) K. Imahori, *Bull. chem. soc. Jap.*, 25, 1952, p. 121.

Imahori ne trouve jamais de molécule entière et attribue la valeur moitié obtenue pour la masse moléculaire à la « dénaturation par étalement ». Mais il n'a pas travaillé dans les conditions où nous avons pu conserver l'intégrité de la molécule.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action de la soude sur la cellulose en milieux alcooliques, anhydres et hydroalcooliques.* Note (*) de MM. **Alfred Weber**, **Kanji G. Ashar** et **Georges Champetier**, présentée par M. L. Hackspill.

L'étude de la fixation par la cellulose de la soude en solution de concentration normale, dans les alcools méthylique, éthylique, propylique et *n*-butylique, anhydres ou en solutions hydroalcooliques, fait ressortir nettement l'influence de l'eau sur la vitesse de la réaction ainsi que sur la quantité d'alcali fixé.

La cellulose, au contact des solutions aqueuses de bases alcalines, forme des combinaisons d'addition dénommées *alcali-celluloses*, renfermant au maximum une molécule de base par motif celloglucane lorsqu'elles ont pris naissance en milieu alcalin très concentré ([1]). La présente Note a pour objet d'étudier la réaction d'addition de la cellulose et de la soude en solution dans divers alcools anhydres (méthanol, éthanol, propanol, *n*-butanol), ou en milieux hydroalcooliques à différentes teneurs en eau.

A cet effet, des échantillons de linters de coton blanchis, préalablement séchés à 110° C, durant 48 h, ont été mis en contact avec diverses solutions sodiques en très grand excès, dans des flacons scellés placés dans un thermostat maintenu à 20° ±0°,1. La quantité de soude fixée par la cellulose a été déterminée en fonction du temps et de la teneur en eau du système étudié en utilisant la variante de la « méthode des restes » décrite par l'un de nous ([2]). Une étude préliminaire des systèmes cellulose-pyridine-alcool (méthanol ou éthanol) n'avait révélé aucune fixation d'alcool par la cellulose.

En milieu alcoolique anhydre, de concentration normale en soude, et lorsque l'équilibre est atteint ([3]), la quantité d'alcali fixé est bien supérieure à celle que l'on observe pour la même concentration en milieu aqueux; elle dépend en outre de la nature de l'alcool.

Solvant.	Fixation mol $NaOH/1\,C_6H_{10}O_5$.	Solvant.	Fixation mol $NaOH/1\,C_6H_{10}O_5$.
Méthanol	0,124	*n*-Butanol	0,78
Éthanol ([3])	0,26	Eau	0,07
Propanol	0,58		

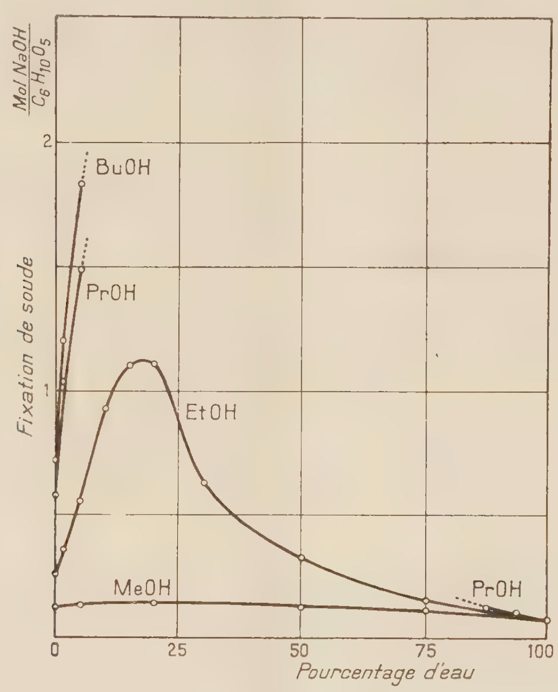
(*) Séance du 15 mars 1954.

([1]). G. Champetier et K. G. Ashar, *Makromol. Chemie*, 6, 1951, p. 85.

([2]) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.

([3]) Avec l'éthanol la durée de réaction a été limitée à 400 jours.

En milieu hydroalcoolique, la fixation de la soude sur la cellulose dépend également de la nature de l'alcool, mais aussi de la teneur en eau des solutions. Hormis le cas du système cellulose-soude N-eau-méthanol, pour lequel la présence d'eau ne détermine qu'un faible accroissement de la



Fixation de la soude par la cellulose en fonction de la teneur en eau de divers systèmes cellulose-soude N-eau-alcool.

quantité de soude fixée, dans les autres systèmes hydroalcooliques, la fixation d'alcali est beaucoup plus importante qu'en milieu anhydre; elle passe par un maximum correspondant à une teneur en eau de 18 % pour le système cellulose-soude N-eau-éthanol. Pour les systèmes cellulose-soude N-eau-propanol et cellulose-soude N-eau-*n*-butanol, l'allure du phénomène est la même, cependant les expériences se trouvent limitées par le domaine de non-miscibilité qui s'étend de 7 à 85 % d'eau avec le propanol et au delà de 8 % avec le *n*-butanol.

La vitesse de la réaction d'addition de la soude et de la cellulose dépend aussi de la nature de l'alcool. L'équilibre s'établit en moins de 24 h dans le méthanol anhydre, tandis que la quantité d'alcali fixé continue à croître lentement après 400 jours de contact de la cellulose avec la solution de soude dans l'éthanol anhydre. L'équilibre ne paraît être atteint qu'en 500 jours dans le propanol et le *n*-butanol anhydre.

Dans les milieux hydroalcooliques, la fixation de la soude est beaucoup plus rapide. L'équilibre s'établit en moins de 48 h dans le système cellulose-

soude N-eau-éthanol contenant environ 15 % d'eau et dans les systèmes cellulose-soude N-eau-propanol ou cellulose-soude N-eau-*n*-butanol renfermant seulement 5 % d'eau. Le système cellulose-soude N-eau-méthanol se classe à part du fait que la fixation de la soude y est sensiblement aussi rapide, que le milieu soit anhydre ou purement aqueux. Ce comportement particulier est attribuable à ce que le méthanol, premier terme de la série des alcools, se rapproche beaucoup plus de l'eau du point de vue physico-chimique que ses homologues supérieurs.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de l'action de la lumière sur une molécule du type spirane.* Note de M. **Jean-Léon Masse**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un certain nombre de molécules spiraniques se présentent dans les conditions normales, sous deux formes (I) et (II) en équilibre ([1]).

(I) ⇌ (II)

O. Chaudé et P. Rumpf ([1]) ont montré que des radiations visibles, absorbées par la forme (II), déplacent l'équilibre dans le sens II → I.

Cette réaction de passage d'une forme plane (II) à une forme spiranique (I) consiste en une fermeture de la chaîne 1.7.8.9.14.15; elle exige une rotation de $\pi/2$ environ autour de la liaison 1-7, une rotation de π environ autour de la liaison 7-8, et une déformation de la liaison 1-7. La probabilité de passage de (II) à (I) étant plus grande lorsque (II) est soumis à l'action de la lumière, on peut penser que la liaison 7-8 est plus proche d'une liaison simple dans l'état excité. Nous avons cherché à vérifier ce point.

La molécule (II), qui est plane, peut s'étudier par la Méthode des Orbitales Moléculaires ([2]). Nous avons calculé ses charges et ses indices de liaison, dans l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (2), en utilisant les paramètres de L.-E. Orgel, T.-L. Cottrell, W. Dick et L.-E. Sutton ([3]) :

$$\alpha_{N\lessdot} = \alpha_C + 2\beta_{CC}, \qquad \alpha_{-O-} = \alpha_C + 3{,}2\beta_{CC},$$
$$\beta_{CN} = 1{,}2\beta_{CC}, \qquad \beta_{CO} = 1{,}4\beta_{CC},$$
$$\alpha_{O=} = \alpha_C + 2\beta_{CC}, \qquad \alpha_{C\lessdot X_1, X_2, X_3} = \alpha_C + 0{,}1\sum_{i=1}^{3}\frac{\alpha_{X_i} - \alpha_C}{\beta_{CC}}.$$

([1]) *J. Chem. Soc.*, London, 1952, p. 4522.
([2]) L. Pauling et G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2086.
([3]) *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 113.

Les calculs ont été faits dans les deux cas suivants :

$$\text{X est } \underset{\substack{|\\ \mathrm{CH_3}}}{-\mathrm{N}-}, \qquad \text{X est } -\mathrm{O}-.$$

L'azote en 6, ou l'oxygène en 6, introduisent deux électrons π, l'oxygène en 15 un électron π, ce qui fait au total, dans les deux cas, 16 électrons π.

Soient : E_i les niveaux électroniques ; Q_i, charge de l'atome i ; $y_i = \alpha_c - E_i/\beta_{cc}$; P_{ij}, l'indice de la liaison ij.

Voici les résultats pour la forme azotée : Niveaux électroniques :

Dans l'état fondamental :

$y_1 = -3,193294$, $y_2 = -3,000593$, $y_3 = -1,893244$, $y_4 = -1,571345$,
$y_5 = -1,478403$, $y_6 = -1,188813$, $y_7 = -0,788114$, $y_8 = -0,488143$,

Dans l'état excité : $y_9 = -0,382\,336$, ...

Charges (unité $-e$) : dans l'état fondamental.

$Q_1 = 0,105$, $Q_2 = 0,029$, $Q_3 = 0,121$, $Q_4 = 0,020$, $Q_5 = 0,143$,
$Q_6 = 0,438$, $Q_7 = -0,064$, $Q_8 = 0,093$, $Q_9 = -0,066$, $Q_{10} = 0,018$,
$Q_{11} = -0,058$, $Q_{12} = 0,025$, $Q_{13} = -0,085$, $Q_{14} = 0,084$, $Q_{15} = -0,803$.

Charges dans l'état excité :

$Q_1 = -0,032$, $Q_2 = 0,105$, $Q_3 = 0,022$, $Q_4 = 0,026$, $Q_5 = 0,134$,
$Q_6 = 0,364$, $Q_7 = 0,083$, $Q_8 = -0,062$, $Q_9 = 0,041$, $Q_{10} = -0,052$,
$Q_{11} = 0,025$, $Q_{12} = 0,010$, $Q_{13} = -0,073$, $Q_{14} = 0,140$, $Q_{15} = -0,730$.

Indices de liaison dans l'état fondamental :

$P_{1-2} = 0,596$, $P_{2-3} = 0,686$, $P_{3-4} = 0,628$, $P_{4-5} = 0,691$,
$P_{5-6} = 0,554$, $P_{1-6} = 0,501$, $P_{1-7} = 0,475$, $P_{7-8} = 0,783$,
$P_{8-9} = 0,468$, $P_{9-10} = 0,597$ $P_{10-11} = 0,687$, $P_{11-12} = 0,637$,
$P_{12-13} = 0,682$, $P_{13-14} = 0,602$, $P_{9-14} = 0,532$, $P_{14-15} = 0,455$.

Indices de liaison dans l'état excité :

$P_{1-2} = 0,547$, $P_{2-3} = 0,689$, $P_{3-4} = 0,577$, $P_{4-5} = 0,693$,
$P_{5-6} = 0,511$, $P_{1-6} = 0,380$, $P_{1-7} = 0,588$, $P_{7-8} = 0,541$,
$P_{8-9} = 0,593$, $P_{9-10} = 0,541$, $P_{10-11} = 0,708$, $P_{11-12} = 0,576$,
$P_{12-13} = 0,688$, $P_{13-14} = 0,575$, $P_{9-14} = 0,406$, $P_{14-15} = 0,523$.

On voit sur ces résultats que, comme prévu, l'indice de la liaison 7-8 diminue lorsque la molécule passe de l'état fondamental à l'état excité, les indices P_{7-8} et P_{1-7} variant de :

$$\Delta P_{7-8} = -0,24, \qquad \Delta P_{1-7} = 0,13.$$

Les charges positive Q_6 et négative Q_{15} diminuent en valeur absolue, les

variations étant :

$$\Delta Q_6 = -0,037\,(-e), \qquad \Delta Q_{15} = 0,070\,(-e).$$

Pour la forme oxygénée en 6, les niveaux (en unité $-\beta_{cc}$) sont :

$$y_8 = -0,501324, \qquad y_9 = -0,328683.$$

Les charges Q_6 et Q_{15}, les indices des liaisons 1-7 et 7-8 varient de :

$$\Delta Q_6 = -0,064\,(-e), \qquad \Delta P_{7\text{-}8} = -0,206, \qquad \Delta Q_{15} = 0,076\,(-e), \qquad \Delta P_{1\text{-}7} = 0,085.$$

Le calcul donne dans les deux cas un indice de liaison $P_{7\text{-}8}$ plus faible dans l'état excité, et explique ainsi la rotation de la molécule autour de la liaison 7-8 en présence de lumière. On peut constater également que dans l'état excité, les charges Q_6 et Q_{15} sont, dans les deux cas, affaiblies en valeur absolue. La diminution de la charge négative de l'oxygène en 15 s'accorde avec l'effet hypsochrome des solvants polaires ([4]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de sels d'iode positif dans les alcools.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

En solution dans les alcools, l'iode et le nitrate d'argent (ou le sulfate) donnent lieu à la réaction instantanée et stœchiométrique :

$$I_2 + AgNO_3 = INO_3 + AgI.$$

Mais, dès les premiers instants, des réactions secondaires produisent : *a*. de l'iode positif dans un état d'oxydation plus élevé que 1 ; *b*. l'oxydation du solvant.

Dans l'alcool absolu l'iode métallique dissous entre en réaction avec le nitrate d'argent en donnant une solution de nitrate d'iode ([1]), mais la réaction est complexe.

Nous avons donc analysé les produits formés lorsqu'on fait réagir différentes proportions d'iode et de nitrate d'argent; l'iodure d'argent a été dosé par gravimétrie.

En présence d'un excès de nitrate d'argent la solution évolue avec le temps :

A la formation stœchiométrique de nitrate d'iode

$$I_2 + AgNO_3 = INO_3 + AgI$$

correspond un précipité d'iodure d'argent contenant 50 % de l'iode initial. Or, nous avons trouvé qu'au bout de 5 mn, dans l'alcool éthylique, 60,9 % de l'iode présent est précipité, et qu'au bout de 240 mn, 73,8 % de l'iode est précipité.

([4]) O. Chaude, *Thèse* (à paraître dans les *Cahiers d'Optique*).

(*) Séance du 1er mars 1954.

([1]) Uschakow et Tchistow, *J. Chim. Gén. Russe*, 1 (63) 1931, p. 1258.

Cette évolution montre qu'en présence d'un excès de nitrate d'argent la quantité précipitée croît avec le temps; nous avons alors pensé que la réaction pouvait être stœchiométrique au moment initial, et suivie immédiatement de réactions secondaires.

Nous avons alors déterminé la quantité minimum de nitrate d'argent nécessaire pour décolorer une quantité donnée d'iode.

La décoloration est suivie rapidement d'une recoloration de la solution montrant la présence de réactions secondaires, et nous avons constaté que la quantité nécessaire de nitrate d'argent dépend de la rapidité avec laquelle on la verse.

Après avoir éliminé la méthode colorimétrique inutilisable par suite de la suspension d'iodure d'argent, nous avons procédé par essais successifs, en versant chaque quantité de nitrate d'argent dans le minimum de temps. Nous avons pris comme fin de la réaction instantanée le minimum de nitrate d'argent nécessaire pour observer une franche décoloration momentanée.

Nous avons trouvé que la décoloration instantanée correspond à 51 % d'iode précipité et à la valeur de $I_2/AgNO_3$ égale à 1/1,02. Le rapport stœchiométrique étant de 50 % nous pensons que l'on peut considérer la réaction comme stœchiométrique au moment initial.

Nous avons également utilisé la conductimétrie pour suivre cette réaction. La conductivité de la solution d'iode en fonction des quantités de nitrate d'argent ajoutées donne une droite, puis un brisure correspondant au point équivalent ; ensuite la variation cesse d'être linéaire.

Le nitrate d'argent n'étant que peu soluble dans les alcools, les études conductimétriques ont été faites sur une série de solutions ayant toujours le même volume afin d'éviter les erreurs de dilution.

Nous avons constaté d'autre part, qu'avec un excès de nitrate d'argent le pouvoir oxydant de l'iode restant en solution est supérieur à ce qu'il donnerait sous un état d'oxydation + 1 ; nous avons refait ces expériences avec le sulfate d'argent pour nous assurer que le pouvoir oxydant en excès ne provenait pas du nitrate ou de l'acide nitrique formé dans le mélange.

Nous interprétons ainsi ces résultats en accord avec Uschakow et Tchistow :

La première réaction serait

$$I_2 + AgNO_3 = AgI + INO_3,$$

qui avec un excès de nitrate d'argent serait suivie de la réaction

$$3INO_3 + 2AgNO_3 = 2AgI + I(NO_3)_5.$$

Le pouvoir oxydant de la solution est mesuré par libération d'iode avec l'iodure de potassium, en effet

$$KI + INO_3 = I_2 + KNO_3.$$

L'iode est titré par le thiosulfate. La détermination de la quantité totale d'iode est faite en ajoutant un excès de nitrate d'argent à la solution restante et en réduisant l'iode positif par SO_2 ; on pèse ensuite AgI formé.

Dans ces deux mesures nous calculons le degré d'oxydation de l'iode en supposant qu'il n'y a que de l'iode mono et trivalent dans la solution. La quantité de I^{+++} diminue avec le temps et disparaît au bout de 6 à 7 h.

En cherchant les causes de cette oxydation, nous avons mis en évidence la formation d'aldéhyde et nous pensons que cette oxydation est faite par I^{+++}. Les solutions ne contenant que de l'iode I^{+} donnent aussi formation d'aldéhyde et libération d'iode.

D'autres expériences répétées avec l'alcool méthylique, l'alcool propylique normal et l'alcool butylique normal ont été faites afin de déterminer leur influence sur la préparation. Nous avons constaté une légère diminution de l'évolution de la solution avec la croissance du poids moléculaire du solvant.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction du bioxyde de titane par l'hydrure de calcium*. Note de MM. **William Freundlich** et **Michel Bichara**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude de la réduction du bioxyde de titane par l'hydrure de calcium établit la possibilité de préparer du titane très pur. Elle indique de plus les conditions nécessaires pour réaliser cette formation d'une manière efficace. Ainsi un mélange maintenu pendant 5 m à 900°, puis refroidi très rapidement sous vide, donne, après lessivage dans l'acide acétique, une poudre très fine qui titre 99,5% de titane.

Parmi les nombreuses recherches sur la préparation du titane, la réduction de ses composés par les hydrures alcalins ou alcalino-terreux mérite d'être retenue. Le premier essai est de Billy (1), qui a utilisé l'hydrure de sodium et le tétrachlorure de titane. Plus récemment P. Alexander (2) a signalé l'action de l'hydrure de calcium sur le bioxyde de titane. Nous avons recherché le mécanisme de la réduction et les possibilités pratiques de formation du titane métal.

Un mélange d'oxyde de titane TiO_2 et d'hydrure de calcium en pastilles, comprimées sous 250 kg/cm², est chauffé sous vide dans une nacelle de molybdène à l'intérieur d'un tube d'alumine. Ce tube est relié à un dispositif de mesure de pression à volume constant. L'allure du dégagement d'hydrogène diffère de celui produit en l'absence de TiO_2.

L'étude de l'action de l'hydrure de calcium sur le bioxyde de titane est basée sur la détermination du degré de réduction qui est défini par le rapport

---

(1) *Ann. Chim.*, 9, 1921, p. 16-18.
(2) *Metals et Alloys*, septembre 1937, p. 263-264.

atomique de l'oxygène au titane. Le produit de réaction, refroidi sous 10^{-4} mm Hg, est épuisé à l'acide acétique dilué, puis séché sous vide à 20°. Le degré de réduction est déduit de l'insoluble par pesée et recoupé par l'analyse colorimétrique du titane à l'eau oxygénée. L'identification de la nature de l'insoluble est faite au moyen d'examen cristallographique.

Température, durée de chauffe et mode opératoire sont les facteurs essentiels.

Voici les conclusions :

— La réaction se fait d'une façon continue; elle commence à 500°, progresse lentement jusqu'à 700°, puis s'accroît rapidement pour se terminer au-dessus de 800°.

— Aucun produit intermédiaire ne se manifeste : oxyde inférieur ou titanate.

— Dans les limites de températures employées, l'hydrogène ne réduit pas l'oxyde de titane, TiO_2.

— La limite du degré de réduction pour une température donnée, est atteinte très rapidement; ainsi à 900°, après 5 minutes, on obtient un produit qui titre finalement 99,5 Ti %. Ce taux peut être amélioré par un dégazage prolongé à 1100° et refroidissement très rapide; on arrive à 99,7 %. La mesure des paramètres de ces cristaux, hexagonaux compacts, confirme la grande pureté du produit final : $a = 2{,}940$ Å, $c = 680$ Å, $c/a = 1{,}591$.

— Le degré de réduction, d'après la quantité d'hydrogène dégagée par la réaction : $2\,CaH_2 + TiO_2 \rightarrow 2\,CaO + Ti + 2\,H_2$, est sensiblement le même que celui obtenu directement par analyse.

t (°C).	$\frac{O}{Ti}$ (at.) par analyse.	$\frac{O}{Ti}$ (at.) calculé par H_2 dégagé.	t (°C).	$\frac{O}{Ti}$ (at.) par analyse.	$\frac{O}{Ti}$ (at.) calculé par H_2 dégagé.
500	1,96	1,90	750	0,4	0,6
600	1,54	1,65	800	0,1	0,2
700	1,28	1,33	900	0	0

Il semble donc que la réduction se fait suivant la réaction indiquée. Toutefois, la tension de dissociation de l'hydrure de calcium étant relativement faible jusqu'à 800°, il n'est pas exclu que la réduction se fasse par le calcium libéré :

$$2\,CaH_2 \rightleftharpoons 2\,Ca + 2\,H_2, \qquad (1)$$

$$2\,Ca + TiO_2 \rightarrow 2\,CaO + Ti. \qquad (2)$$

La réaction (2) serait alors très rapide.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'alcool et l'aldéhyde p-benzyl-benzyliques*. Note de MM. **Henry Gault** et **Jacques Gilbert**, présentée par M. Marcel Delépine.

I. Alcool *p*-benzyl-benzylique $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2OH$. — Parallèlement aux recherches effectuées sur la condensation des aldéhydes et des cétones avec le dérivé magnésien du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane ([1]), nous avons abordé l'étude de la condensation, avec ce même dérivé, d'un certain nombre d'esters d'acides acycliques et aromatiques. Au cours de ce travail dont nous exposerons les premiers résultats dans une prochaine publication, nous avons toujours décelé, dans le mélange liquide obtenu en fin de réaction, la présence de l'alcool *p*-benzyl-benzylique $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2OH$ déjà préparé à partir du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane par action de l'acétate de sodium fondu en milieu acétique, puis hydrolyse consécutive de l'ester acétique formé ([2]). Nous avons reconnu que cet alcool prenait, en fait, naissance par oxydation directe à l'air, au cours même de la préparation, dans les conditions expérimentales de nos essais, du dérivé magnésien du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane.

$$C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2MgCl \rightarrow C_6H_5—CH_2—C_6H_4—O—MgCl$$
$$H—OH$$

Nous avons tiré de cette observation les deux conclusions suivantes :

1. Dans toutes les opérations de préparation et d'emploi du dérivé organomagnésien du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane, il est recommandable de travailler en milieu gazeux inerte, azote par exemple.

2. L'oxydation de ce dérivé organomagnésien par l'air ou l'oxygène constitue un procédé commode de préparation de l'alcool *p*-benzyl-benzylique. Voici quelques détails sur le mode opératoire que nous avons suivi :

On fait passer pendant quatre heures un courant lent d'oxygène, séché sur acide sulfurique, dans la solution éthérée du dérivé magnésien préparé à partir du *p*-chlorométhyl-diphénylméthane suivant la technique déjà décrite ([1]). On acidifie par l'acide chlorhydrique étendu et évapore l'éther. On recueille un liquide qui, par refroidissement, laisse déposer une partie du produit de duplication formé (*p*, *p'*-dibenzyl-diphényléthane). Après essorage, le filtrat est soumis à la distillation fractionnée sous 2,2 mm.

La fraction $É_{2,2}$ 166-169° est constituée par de l'alcool *p*-benzyl-benzylique pur (Rdt 55 à 60 %).

([1]) H. Gault et M. Sélim, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 465; *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1008.

([2]) C. Maquin et H. Gault, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 629.

Si l'on admet, que, comme il est vraisemblable, le résidu de la distillation est uniquement du *p*, *p'*-dibenzyl-diphényléthane, le rendement d'oxydation est sensiblement quantitatif.

L'alcool *p*-benzyl-benzylique fournit un phtalate acide (F 82-83°) et peut d'autre part être facilement déshydrogéné, par le N-bromacétamide ([3]), en aldéhyde *p*-benzyl-benzylique *p*-benzyl-benzoïque correspondant.

2. *Aldéhyde p-benzyl-benzoïque* $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CHO$ ([4]). — En dehors du mode de formation précédent et aux fins d'identification, nous avons préparé cet aldéhyde directement à partir du monochlorométhyl-diphénylméthane par application de la méthode de Sommelet ([5]).

Une solution hydroalcoolique de chlorométhyl-diphénylméthane et d'hexaméthylène-tétramine, en quantité équimoléculaire, est maintenue à reflux pendant une journée. La réaction terminée, l'alcool est évaporé sous vide. L'huile qui s'est séparée et la solution aqueuse sont extraites à l'éther. Après évaporation de l'éther, il reste une huile rouge que l'on soumet à la distillation fractionnée. La fraction $É_{0,5}$ 130-131° est constituée par de l'aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque pur (Rdt 45 à 50 %). Le mélange de sa semicarbazone (F 233°) (N %, trouvé 16,61; calculé pour $C_{15}H_{15}ON_3$ 16,60) avec celle que fournit l'aldéhyde préparé par déshydrogénation de l'alcool, fond également à 233°.

Cet aldéhyde est trés oxydable et se transforme progressivement par simple exposition à l'air en acide *p*-benzyl-benzoïque (F 153°). Nous en étudions le comportement chimique et les possibilités d'applications.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le N-benzyl amino-4 benzthiamide et quelques-uns de ses dérivés.* Note de M. **Roger Boudet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction du N-benzyl nitro-4 benzthiamide :

$$C_6H_5—CH_2—NH—CS—C_6H_4—NO_2,$$

décrit dans un précédent Mémoire ([1]), conduit au N-benzyl amino-4 benzthiamide : $C_6H_5—CH_2—NH—CS—C_6H_4—NH_2$, jusqu'alors inconnu. Le mode opératoire adopté pour obtenir ce dernier produit est le suivant :

Dans un ballon Keller de 1 500 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur rotatif, sont mélangés 30 g du thiamide nitré, 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 62 g d'étain en copeaux; l'ensemble, vigoureusement agité, est chauffé progressivement au bain-marie. En même temps que

([3]) J. Lecomte et C. Dufour, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1887.

([4]) Wertheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1953, p. 2540.

([5]) *Comptes rendus*, 157, 1913, p. 853.

([1]) R. Boudet, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 172.

fond le produit nitré, apparaît un solide jaune pâle qui n'est autre que le chlorhydrate de l'amine attendue. La réaction devient alors vive; il peut être nécessaire de refroidir pour éviter qu'elle ne s'emballe. Au bout d'un quart d'heure, la transformation terminée, on isole le sel formé dont on libère aisément la base par dissolution dans l'eau bouillante et addition de soude à 10 %. L'amine est purifiée par recristallisation au sein du benzène.

On obtient ainsi, avec un rendement de 95 %, un produit cristallisant en paillettes jaune clair. F_{corr} 120,5-121°. Un dosage de soufre en confirme la pureté : S % trouvé : 13,1. Théor. pour $C_{14}H_{14}N_2S$: 13,2.

Les propriétés chimiques de la fonction thiamide, présente dans la molécule du composé ainsi préparé, ne diffèrent en rien de celles des autres thiamides benzylés déjà connus ([2]). Le groupement aminé, pour sa part, réagit de façon classique : en particulier, l'action de l'anhydride acétique et celle du chlorure de benzoyle conduisent aux dérivés acylés correspondants :

Dérivé N-acétylé : $C_{16}H_{16}ON_2S$. — Cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune pâle. F 210-211°

Dérivé N-benzoylé : $C_{21}H_{18}ON_2S$. — A peu près insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en fines aiguilles jaunes. F 231-232°.

Celles des acides chlorhydrique et picrique mènent aux sels attendus :

Le *chlorhydrate* du N-benzyl amino-4 benzthiamide cristallise dans l'alcool en paillettes jaune d'or rougissant à l'air et fondant à 152-154°; à peu près insoluble dans les solutions chlorhydriques, il est très peu soluble dans l'eau froide mais s'y dissout à chaud.

Le *picrate* se forme par fusion directe, en quantités équimoléculaires exactement pesées, de l'amine et du nitrophénol. C'est un solide vitreux, rouge pourpre, présentant une fusion pâteuse entre 70 et 80° suivie d'une fusion franche à 124°.

La présence d'une fonction amine primaire dans la molécule du N-benzyl amino-4 benzthiamide se manifeste également dès lors que l'on procède à la classique réaction de diazotation. Réalisée dans des conditions variées, cette dernière s'accompagne toujours, même en solution diluée et à basse température, de la formation d'une quantité importante de produits résineux. Tout échauffement ultérieur de la solution du sel de diazonium entraîne d'autre part une résinification totale; nul produit défini — aucun phénol entre autres — ne peut être isolé de la masse résineuse.

Le diazoïque, par copulation avec diverses molécules hydroxylées ou aminées, conduit à des colorants variés :

Une solution alcaline de *phénol*, additionnée d'une solution de sulfate de diazonium, laisse précipiter un composé rouge foncé, insoluble dans l'eau,

---

([2]) R. Boudet, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 377 et 846.

fondant à 170-172° (3); le produit phénolique libre, obtenu par traitement chlorhydrique du phénate précédent est jaune brun; il fond à 175-176° (3). Le β-*naphtol* fournit, pour sa part, des substances d'un rouge vif qui se décomposent sans fondre au-dessous de 100°.

A l'*acide naphtol sulfonique*-2.6 correspond, dans les mêmes conditions, un colorant jaune orangé en milieu basique, rouge foncé en milieu acide; l'acide libre, de même que son sel sodique, sont très solubles dans l'eau et sans point de fusion défini.

La β-*naphtylamine*, copulée en milieu acétique, à l'acétate de diazonium, conduit à une substance rouge violacé fondant à 114-115° (3), la base libre, sensiblement de même teinte, fond à 73-73°,5 (3); toutes deux sont insolubles en milieu aqueux.

Les *acides naphtylamine sulfonique*-1.4 et 1.5 mènent à des colorants dont la teinte vire du violet (milieux acides) au jaune orangé (milieux basiques). L'intervalle de virage, trop important (2,0 à 9,6 pour le premier, 2,0 à 6,0 pour le second) en proscrit l'emploi comme indicateurs pour les dosages acidimétriques courants mais pourrait peut-être permettre de les utiliser pour déterminer le pH.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur la structure de rotation des bandes ultraviolettes du ciel nocturne*. Note (*) de M. **Joseph W. Chamberlain**, présentée par M. Jean Cabannes.

La structure de rotation des bandes ultraviolettes du ciel nocturne a été résolue dans un spectre obtenu récemment. Cette structure montre que la plupart de ces bandes peuvent être attribuées au système de Herzberg de O_2. Cependant, la progression $v' = 0$ est assez faible dans cette région. Plusieurs autres bandes sont présentes, mais n'ont pas encore été identifiées avec certitude.

Parmi les différentes identifications proposées, ces dernières années, pour les bandes ultraviolettes du ciel nocturne, le système interdit de Herzberg ($A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) de O_2, suggéré en premier lieu par J. Dufay (1), semble le plus probable. Cependant, certaines objections furent parfois soulevées au sujet de ces identifications, car les intensités relatives observées ne suivaient pas la parabole de Condon pour les bandes des progressions inférieures ($v' = 0$ et 1); de plus, différents auteurs pensaient que le nombre des coïncidences de longueurs d'onde avec les bandes du ciel nocturne était insuffisant.

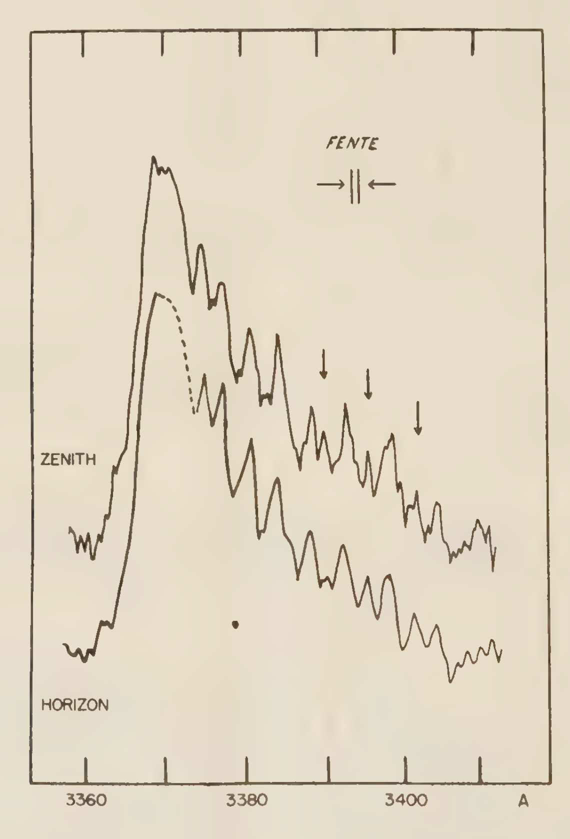
Un cliché, bien exposé dans l'ultraviolet, a été récemment obtenu à l'Observatoire Yerkes, aux États-Unis; la dispersion est de 23 Å/mm et la largeur de

(3) Fusion instantanée Maquenne.

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 284.

fente, projetée dans le plan de la plaque, est de $34\mu (=0,78$ Å). Un temps de pose de 75 h a été nécessaire, avec une chambre photographique ouverte à F/0,8; le spectre de comparaison utilisé est celui du néon. La figure 1 reproduit l'enregistrement microphotométrique d'une des bandes les plus intenses de cette région, $\lambda = 3370$ Å. Cet enregistrement montre non seulement une série de raies intenses qui sont résolues à partir d'une faible distance de la tête de bande, mais aussi une série de trois raies plus faibles, indiquées par des flèches dans la figure 1. (Il se peut que d'autres membres de cette série faible se trouvent entre les raies indiquées par les flèches et soient obscurcies par la branche intense.)



Enregistrement microphotométrique de la bande du ciel nocturne à λ 3370. La première raie bien résolue correspond à Q (K = 11) de la bande de Herzberg 2 → 5. La largeur de fente est indiquée au haut de la figure.

Une comparaison des raies de cette série intense, dans la bande observée, avec les valeurs calculées pour la branche Q intense de la bande 2 → 5 de Herzberg [2] montre un accord excellent.

---

[2] *Can. J. Phys.*, 30, 1952, p. 185. Les nombres de vibration de Herzberg sont utilisés dans cet article.

Bien que la bande $0 \rightarrow 4$ de Herzberg coïncide presque avec la bande $2 \rightarrow 5$, l'accord entre les raies observées et celles de la bande $0 \rightarrow 4$ n'est guère aussi favorable que pour la bande de plus forte excitation. La série de raies faibles, dans la figure 1, provient vraisemblablement d'une autre bande du même système.

Des calculs récents des probabilités de transition vibrationnelles par Jarmain, Fraser et Nicholls ([3]) montrent que, pour une même population des niveaux supérieurs, la bande $2 \rightarrow 5$ doit être environ 15 fois plus intense que la bande $0 \rightarrow 4$. La faible intensité relative de la progression $v' = 0$ se marque aussi dans d'autres bandes ultraviolettes pour lesquelles les distances sont plus grandes entre les bandes voisines de Herzberg $v' = 0$ et $v' = 2$. D'après les probabilités de transition ([3]), la progression $v' = 0$ devrait apparaître assez intense dans le bleu, mais elle est très difficile à observer à cause de l'intense fond continu stellaire ([4]).

D'autres bandes ultraviolettes du ciel nocturne, la plupart très faibles, ont une structure rotationnelle quelque peu différente et ne peuvent pas être attribuées au système de Herzberg. On n'a pas encore pu obtenir une identification tout à fait satisfaisante pour ces bandes; il se peut qu'elles représentent un nouveau système. Une analyse complète est en cours, au sujet des bandes de Herzberg et des bandes non identifiées; les résultats seront publiés très prochainement.

OCÉANOGRAPHIE. — *Descente d'eaux côtières superficielles dans la fosse du Rech Lacaze-Duthiers au large de Banyuls.* Note de (*) MM. **Paul Bougis** et **Mário Ruivo**, présentée par M. Louis Fage.

Au cours de recherches hydrologiques effectuées à bord du *Professeur Lacaze-Duthiers* nous avons pu mettre en évidence un phénomène de descente d'eaux superficielles en profondeur dans les environs de Banyuls, au Sud du Golfe du Lion. Dans cette zone le plateau continental, large d'une douzaine de milles, est limité vers la haute mer par une fosse, appelée *Rech Lacaze-Duthiers*, par Pruvot ([1]), dont la topographie a été récemment précisée par J. Bourcart, A. de La Bernardie et Cl. Lalou ([2]). Le plateau continental descend d'abord assez rapidement jusqu'à 90 m de profondeur, puis la pente devient très faible jusqu'au bord de la fosse, qui se trouve entre 110 et 120 m de profondeur.

([3]) Communication privée.

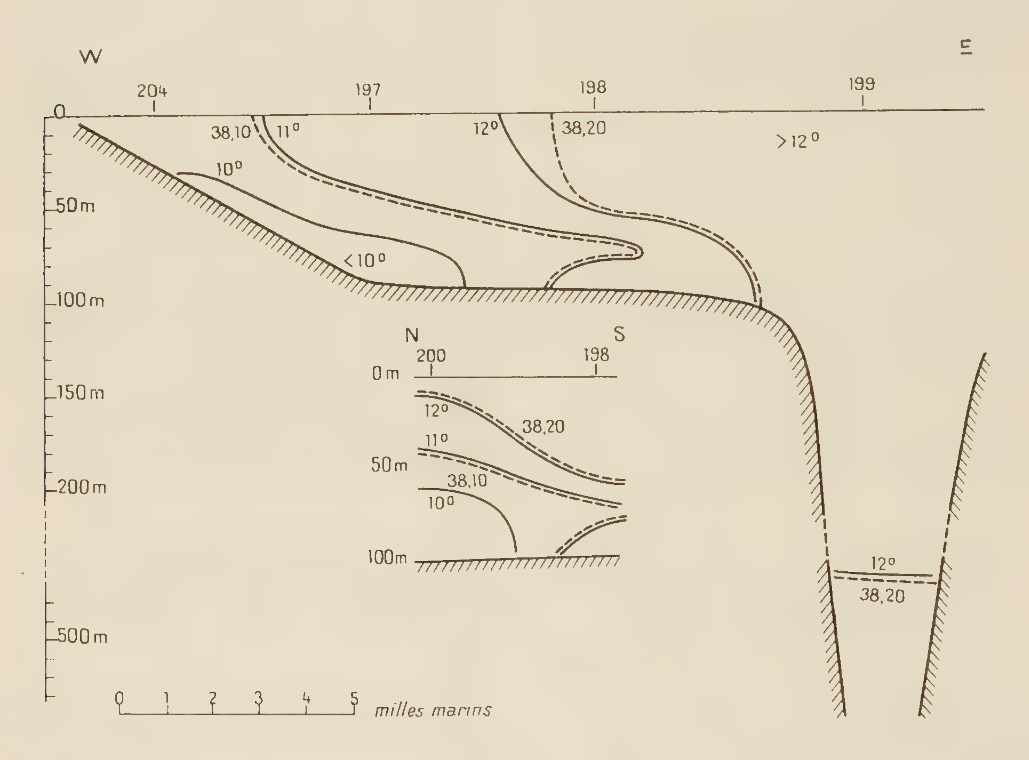
([4]) A. B. Meinel, *Astrophys. J.*, **118**, 1953, p. 200; J. W. Chamberlain et N. J. Oliver, *Astrophys. J.*, **118**, 1953, p. 197.

(*) Séance du 8 février 1954.

([1]) *Arch. Zool. exp. et gén.*, 3, II, 1894, p. 632-633.

([2]) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1632.

Du 20 au 24 février 1953 une vingtaine de stations ont été réalisées dans cette région, l'écart maximum entre les stations étant de 5 à 6 milles. La coupe orientée Ouest-Est qui montre nettement le phénomène observé part d'un point situé légèrement au Nord-Ouest de Port-Vendres, (station 204) et, traversant le plateau continental (stations 197 et 198), se termine dans la fosse du Rech, en un endroit où celle-ci dépasse 600 m, par la station 199 qui atteint le niveau 500 m.



A l'examen de cette coupe il apparaît que des eaux à température inférieure à 10°, bien que n'existant pas en surface, se trouvent sur le fond près de la côte. Ces eaux sont surmontées par des eaux comprises entre 10 et 11° qui forment une partie importante des eaux occupant le plateau continental. Ces eaux de 10 à 11° apparaissent en surface près de la côte, mais plongent ensuite au large sous des eaux plus chaudes qui les recouvrent. Entre les stations 197 et 198 se place l'isotherme de 12° et le Rech lui-même est occupé par des eaux supérieures à 12°.

Pour ces eaux froides, inférieures à 11°, il n'est pas possible d'envisager, en Méditerranée, une origine profonde : ce sont des eaux côtières de surface qui, refroidies au contact de l'atmosphère et ainsi alourdies, se sont enfoncées en suivant le fond du plateau continental sous les eaux plus chaudes et plus légères du large qui viennent prendre leur place et se refroidir à leur tour. C'est ce que confirme pleinement la répartition des

salinités [3]. Les eaux côtières de surface possèdent de façon générale, en hiver, une salinité abaissée par les eaux douces des rivières; or l'isohaline de 38,10 ‰ se calque exactement sur l'isotherme de 11°, tandis que les eaux froides inférieures à 11° sont en même temps des eaux moins salées, dont la salinité est inférieure à 38,10 ‰.

Le sens de leur mouvement est précisé par la station 200 située à 5 milles au Nord de la station 198 : les eaux inférieures à 11° et 38,10 ‰, qui à la station 198 ont une épaisseur d'environ 15 m, atteignent 60 m d'épaisseur à la station 200. Elles diminuent ensuite d'épaisseur plus au Nord.

Les eaux inférieures à 11° et 38,10 ‰ forment donc une véritable langue d'eaux, orientée Ouest-Est, dont l'axe se trouve à quelques milles au Nord de notre coupe et elles s'approchent à moins de 1 mille de la Fosse du Rech. A la station 200, au niveau 75 m, existent des eaux à densité (σ_t) égale à 29,40 alors qu'à la même station la densité à 10 m n'est plus que de 29,09 : il est bien difficile d'envisager dans ces conditions qu'un brassage dû au vent puisse mélanger la couche entière des eaux se trouvant sur le plateau continental en cette zone.

D'autre part, ces eaux alourdies se trouvent à 1 mille seulement de la Fosse du Rech occupée jusqu'à 300 m par des eaux de densités comprises entre 29,00 et 29,09 : il est donc logique de penser que les eaux froides et lourdes venant de la côte vont continuer leur mouvement vers l'Est, arriver au bord de la Fosse et s'y enfoncer.

Or cette possibilité se trouve vérifiée par les faits : au niveau 500 m, à la station 199, nous avons trouvé une température de 11,92°, c'est-à-dire la température la plus basse observée jusqu'ici en profondeur à notre connaissance en Méditerranée. A ce même niveau la salinité qui était de 38,28 ‰ à 300 m, descend à 38,19 ‰ et la densité étant de 29,10 montre que cette masse d'eau se trouve là en équilibre sous les eaux de densité 29,09 qui se trouvent à 300 m. La température de cette eau et sa salinité ne s'expliquent que par une origine superficielle, par une descente d'eaux du plateau continental le long des pentes de la Fosse du Rech.

En résumé, nos observations de février 1953 montrent que dans le Sud du Golfe du Lion des eaux superficielles côtières refroidies en hiver au contact de l'atmosphère peuvent descendre et, se déplaçant sur le plateau continental, atteindre la Fosse du Rech Lacaze-Duthiers et s'y enfoncer. Il s'agit évidemment là d'un exemple de descente en cascade, phénomène sur lequel Cooper et Vaux [4] ont récemment attiré l'attention. Son intérêt est de montrer que dans le Sud du Golfe du Lion des eaux très côtières

(3) M. A. Ginat a effectué les analyses de salinités par la méthode de Knudsen.

(4) *J. Mar. Biol. Ass.*, 28, 1949, p. 719-750.

et superficielles peuvent venir contribuer à former les eaux profondes de la Méditerranée occidentale et qu'il existe dans les Rechs qui bordent le plateau continental, des courants importants.

OCÉANOGRAPHIE. — *Petits galets du plateau continental provençal.* Note de M. **Jean-Joseph Blanc**, présentée par M. Louis Fage.

Les dragages effectués par la Station marine d'Endoume à bord du « *Gyp* » m'ont fait découvrir un grand nombre de menus galets enrobés dans les vases sableuses du plateau continental. Ces galets, découverts la première fois dans la baie de Marseille (ceinture de vases sableuses entre le Planier et l'archipel du Frioul) ont été retrouvés au large de l'Ile Riou, dans la baie de Cassis (plateau au Nord de la Cassidagne), dans la baie de la Ciotat, etc.

Dans toutes nos stations, ces vases à menus galets caractérisent des fonds à très faible pente débutant à — 70 m et s'étendant jusqu'à — 110 m. J'ai pu distinguer plusieurs catégories de sables vaseux et de vases sableuses, par leurs caractères granulométriques et pétrographiques, constituant une zonation du plateau continental.

Les petits galets de quartz dragués par A. F. Marion (1883) à des profondeurs allant de — 555 m à — 670 m, dans des vases, se situent au pied de l'abrupt de la prétendue « falaise de Peyssonnel ». En 1897, G. Pruvot et A. Robert décrouvrirent à Masa de Oro et au rech du Cap de Creus, des fonds riches en « petits galets de quartz jaune ou brun, de 0,5 à 2 cm de diamètre, parfaitement roulés et polis », de — 100 à — 200 m, c'est-à-dire semble-t-il, à la limite profonde, sur la pente, du plateau continental. Les gorges sous-marines de Banyuls et de Toulon, étudiées par J. Bourcart [1] et ses collaborateurs (1950, 1952) montrent en leur fond un remplissage de vase bleue *recouvrant* de petits galets bien roulés, de 1 à 2 cm de diamètre. Enfin, vers — 200 m, sur le plateau continental, au large de Toulon, J. Bourcart a dragué de petits graviers quartzeux (1952) et cet auteur mentionne des galets d'origine vraisemblablement fluviatile au fond du cañon sous-marin.

Mes recherches montrent que les petits galets dragués dans les ceintures de vases sableuses du plateau continental se divisent en deux catégories :

1° A l'Ouest de Marseille l'on trouve des galets de variolite, de péridotites et de quartzites d'origine durancienne. J'ai retrouvé le même matériel dans les nappes des « menus galets » de Crau (G. Denizot, 1938;

(1) *Le socle continental de Toulon à la frontière espagnole. Conférences du Centre de Recherches et d'Études océanographiques*, 3, 1950, p. 4.

C. Gouvernet). Ces éléments allochtones sont accompagnés de quartz et de grès.

2° A l'Est de Marseille, l'on trouve des galets de grès permien, de phyllades appartenant au massif des Maures, seul témoin actuellement émergé du « bloc » hispano-pyrénéo-corso-sarde (M. Bertrand, S. Taxy-Fabre, J.-J. Blanc). Des galets de quartz accompagnent ce matériel oriental. Sur le plateau de la Cassidagne, j'ai trouvé quelques rares galets de granite J. Bourcart a dragué un matériel analogue (accompagné de quelques variolites) dans le cañon de la Cassidagne, *sous* la vase (1950) Ces deux domaines pétrographiques sont séparés par la prétendue crête du Mangespen qui n'est, en fait, qu'une légère rupture de pente du plateau reliant l'Ile Maïre à Planier.

Dans la baie de Cassis, les galets du domaine oriental recouvrent un ensemble complexe dont je poursuis l'étude géologique. Un fond rocheux orienté Nord-Ouest-Sud-Est prolonge le massif du Puget et semble correspondre à la prolongation sous-marine des assises synclinales du bassin du Beausset. Les vases sableuses du plateau continental sont ici interrompues de zones rocheuses jalonnant les prolongements du synclinal. Les petits galets d'origine hercynienne recouvrent indifféremment le fond dur (au Sud de la Grande Candelle et du Devenson) et les vases sableuses de la baie de Cassis. Ce dispositif sous-marin vient buter contre le jurassique de la balise de la Cassidagne (J. Bourcart, 1949) et les phyllades du cañon. La disposition structurale des séries crétacées du Puget (Urgonien) et du Soubeyran (Turonien) est en faveur d'un contact anormal d'écailles correspondant à ce que l'on sait de la tectonique de Sicié (C. Gouvernet, 1952) et sur les unités chevauchées de l'Ile Riou, du Grand Congloué (J.-J. Blanc, 1952) et de l'Ile Maïre. Ce contact d'écailles jurassiques et paléozoïques est en rapport avec le dispositif tectonique pyrénéo-provençal.

Il serait prématuré de donner un âge précis au dépôt de ces galets, nos recherches n'étant qu'à un stade préliminaire. Cependant, la profondeur actuelle et la répartition de ces « nappes » sur le plateau continental, l'émoussé et l'aplatissement des galets, leur analogie pétrographique certaine avec le matériel des hautes terrasses (Pliocène, Sicilen), font penser à des dépôts fluviatiles, littoraux ou sub-littoraux. La mise en place de ces galets paraît postérieure à la formation des cañons où ils ont été retrouvés et contemporaine d'un stade pliocène ou sicilien. En effet, la présence de galets analogues (dits « pliocènes ») sur les hauteurs de la Nerthe et sur d'autres aplanissements de l'arrière pays montre la faiblesse des actions de creusement. Ceci implique un niveau de base voisin de la cote + 100 pouvant se rattacher au Sicilien conformément à l'hypothèse classique. Dans ces conditions, la zone du plateau continental occupée par ces galets correspond probablement à une partie effondrée envahie par la mer de

l'ancien domaine côtier. Du reste, des preuves de cet effondrement ont pu être reconnues en différents points de la côte.

D'autre part, dans les baies de Marseille ou de Cassis, ces galets sont encroûtés et accompagnés d'une faune sub-fossile, vestiges de thanatocoenoses découverts par J. M. Pérès et J. Picard et correspondant à une tranche d'eau bien inférieure à la profondeur actuelle. Ces faunes montrent que le dépôt des galets demeure antérieur à la régression pré-flandrienne, qui, dans la région étudiée, correspond à l'établissement d'une thanatocoenose relativement moins profonde.

BOTANIQUE. — *Sur la structure de l'anthérozoïde de* Sphagnum cymbifolium *Ehrh. examiné au microscope électronique*. Note de MM. **Jean Eymé** et **Lucien Capot**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'évolution des spermatides de plusieurs espèces de Mousses ayant été récemment décrite ([1]), de nouvelles investigations ont pu être effectuées sur le gamète ♂ de *Sphagnum cymbifolium* grâce au microscope électronique. Les résultats rapportés dans cette Note ont été obtenus à l'aide de l'appareil Philips E. M. 100, fonctionnant sous une tension de 40 kV. Les frottis d'anthérozoïdes, montés sur lames de formvar, ont été examinés sans ombrage préalable.

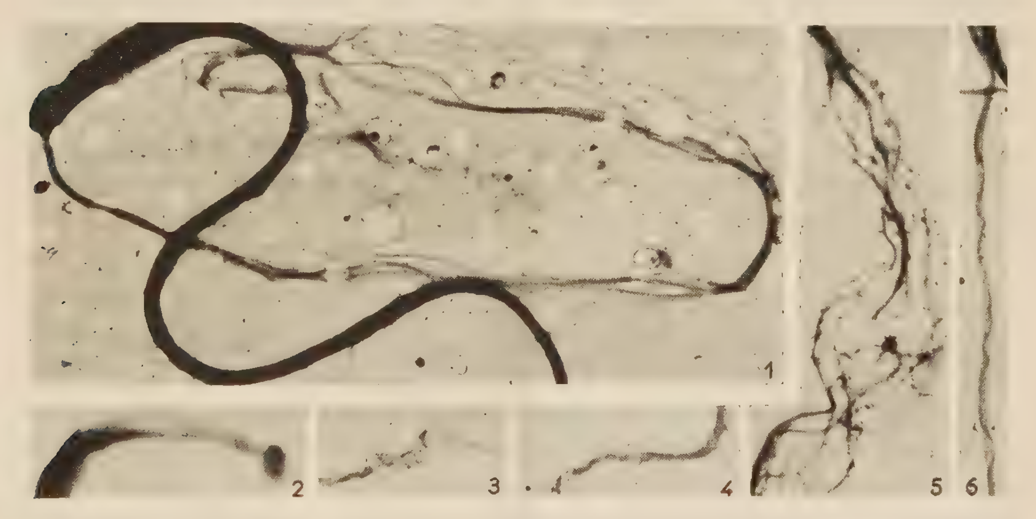
Le corps spiralé de l'anthérozoïde est en majeure partie constitué du noyau d'aspect filiforme et de même longueur que lui. Un revêtement cytoplasmique, invisible au microscope optique, est parfois apparent sur la face concave de chaque tour de spire de l'anthérozoïde étalé. Cette région est dépourvue d'inclusions; ceci confirme certaines observations antérieures qui laissaient pressentir l'absence de mitochondries et de vacuoles dans la partie antérieure effilée du gamète ♂ des Mousses. La vésicule cytoplasmique, attachée à la partie postérieure de l'anthérozoïde fait cependant exception; de consistance spumeuse, difficilement analysable, elle porte un grain d'amidon de structure caractéristique (amidon diadelphe des *Sphagnum*).

La région antérieure de l'anthérozoïde est enveloppée par une sorte de capuchon, le « corps apical », qui fait saillie sur son bord convexe sur une longueur d'environ 5 μ. L'extrémité effilée du noyau atteint la terminaison du corps apical. Celle-ci est renflée en un bouton terminal en forme de sphérule. Sur certains clichés, il apparaît que ce renflement est occupé par deux corpuscules contigus (*fig.* 2). Il est probable qu'il s'agit là des

([1]) J. Eymé, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 657 et 237, 1953, p. 493, *Thèse*, (sous presse).

cinétosomes dont l'un de nous a étudié le rôle au cours de l'évolution de la cinétide (J. Eymé, 1953).

Deux flagelles sont rattachés à l'anthérozoïde au niveau du corps apical. L'un, le flagelle antérieur, est inséré sur le renflement terminal; il est généralement dirigé dans la concavité du premier tour de spire (*fig.* 1). Le second émerge de la face convexe du noyau, à l'extrémité postérieure du corps apical. Sa racine pénètre à l'intérieur de ce dernier en direction du renflement terminal. Il est donc vraisemblable, quoique aucune observation positive ne l'ait encore révélé, que les deux flagelles sont rattachés aux deux corpuscules présents dans la région antérieure du corps apical.



Anthérozoïdes de *Sphagnum cymbifolium* traités aux vapeurs d'ammoniaque (*fig* 1), d'acide acétique (*fig.* 5) et d'acide osmisque (*fig.* 2, 3, 4 et 6). Grossissements : Fig. 1, 3, 4, 5 et 6 : × 5850 environ; Fig. 2 : × 8000 environ.

Les flagelles des anthérozoïdes de *Sphagnum cymbifolium* sont sensiblement de même taille. Leur calibre est constant, sauf à l'extrémité libre, terminée par un appendice effilé. Ils apparaissent homogènes sur les frottis non fixés ou traités par les vapeurs de formol. Par contre, ils se dissocient en un certain nombre d'éléments fibrillaires sous l'effet des vapeurs d'acide osmique, d'acide acétique ou d'ammoniaque. L'action ménagée de ces substances permet de suivre l'évolution de leur désagrégation.

Une action très limitée de ces agents provoque un gonflement uniforme du flagelle sur toute sa longueur. Un filament torsadé décrivant une ligne hélicoïdale lâche apparaît alors à l'intérieur d'une gaine périphérique *fig.* 6). Ce stade est suivi du détachement d'une fibrille qui décrit elle-même une ligne spiralée à l'extérieur du flagelle pris pour axe (*fig.* 3 et 4). L'action prolongée des mêmes agents provoque une dissociation complète de la

gaine : l'extrémité libre du flagelle se résoud d'abord en un pinceau de fibrilles; puis progressivement, il se décompose jusqu'à son point origine sur l'anthérozoïde, se résolvant en fibrilles indépendantes (10 à 12 éléments) (*fig.* 1 et 5). Dans certains cas, l'éclatement de la gaine flagellaire débute en un point quelconque du flagelle et laisse apparaître une infrastructure analogue à celle décrite ci-dessus. Ces résultats complètent les observations de Manton et Clarke qui ont récemment décrit la constitution des flagelles du gamète ♂ de *Sphagnum acutifolium* [2].

Les flagelles de *Sphagnum cymbifolium* possèdent donc des éléments constitutifs analogues à ceux déjà décrits dans les flagelles de nombreux organismes animaux et végétaux. Grâce aux artefacts caractéristiques dont nous avons provoqué l'apparition, il semble qu'une gaine flagellaire enveloppe un faisceau de fibrilles longitudinales à trajet hélicoïdal comparable à l'axonème des Flagellés. L'existence de microgranulations le long de ces éléments, leur rattachement aux cinétosomes, posent encore des problèmes dont l'analyse est conditionnée par les perfectionnements de la microscopie électronique.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *A quel type d'alcaloïdes la raubasine appartient-elle?* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Aux alcaloïdes des *Rauwolfia* que nous avons tenté de rapporter à des types chimiques caractérisés par leur groupement moléculaire fondamental [1], il convient d'ajouter quatre bases qui ont été récemment découvertes dans le *Rauwolfia serpentina* Bentham. Deux de celles-ci, la rauhimbine et l'isorauhimbine, sont considérées par A. Hofmann [2] qui les a préparées comme de nouveaux isomères de la yohimbine. Des deux autres qui ont été obtenues quelque temps auparavant par A. Popelak, H. Spingler et F. Kaiser [3], la première, de formule $C_{22}H_{26}N_2O_4$ serait d'après ces auteurs étroitement apparentée à l'ester méthylique de l'acide réserpique, la seconde, de formule $C_{21}H_{25}N_2O_3$, n'est en revanche rapprochée par eux d'aucun type chimique défini. D'après Achelis et G. Kroneberg [3] l'activité adrénalinolytique de la première de ces bases est faible mais celle de la seconde se montre, par rapport à celle de la yohimbine, 3 à 4 fois plus forte sur l'utérus de lapine, un peu plus faible seulement sur la vésicule séminale du cobaye, enfin 5 à 10 fois moins forte sur le côlon du cobaye.

---

(2) Manton et Clarke, *J. Expérim. Bot.*, 3, 1952, p. 265-275. (avec bibliographie récente).

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1435.

(2) *Helv. chim. Acta*, 37, 1954, p. 314.

(3) *Die Naturwissenschaften*, 40, 1953, p. 625.

Ayant pu disposer, grâce à MM. Achelis, Kroneberg et Haack, d'une petite quantité de la seconde de ces bases que ces auteurs désignent sous le nom de raubasine, nous avons pu constater que, chez l'animal entier, elle possède une action sympathicolytique majeure et pure, et nous avons réussi à évaluer, par notre méthode, sa dose sympathicolytique moyenne à 2,35 mg/kg de chien, celle de la rauwolscine et de la yohimbine s'étant montrée de 0,25 mg (4). L'activité sympathicolytique de la raubasine se montre donc chez l'animal entier 9,40 fois moins forte que celle de ces deux alcaloïdes.

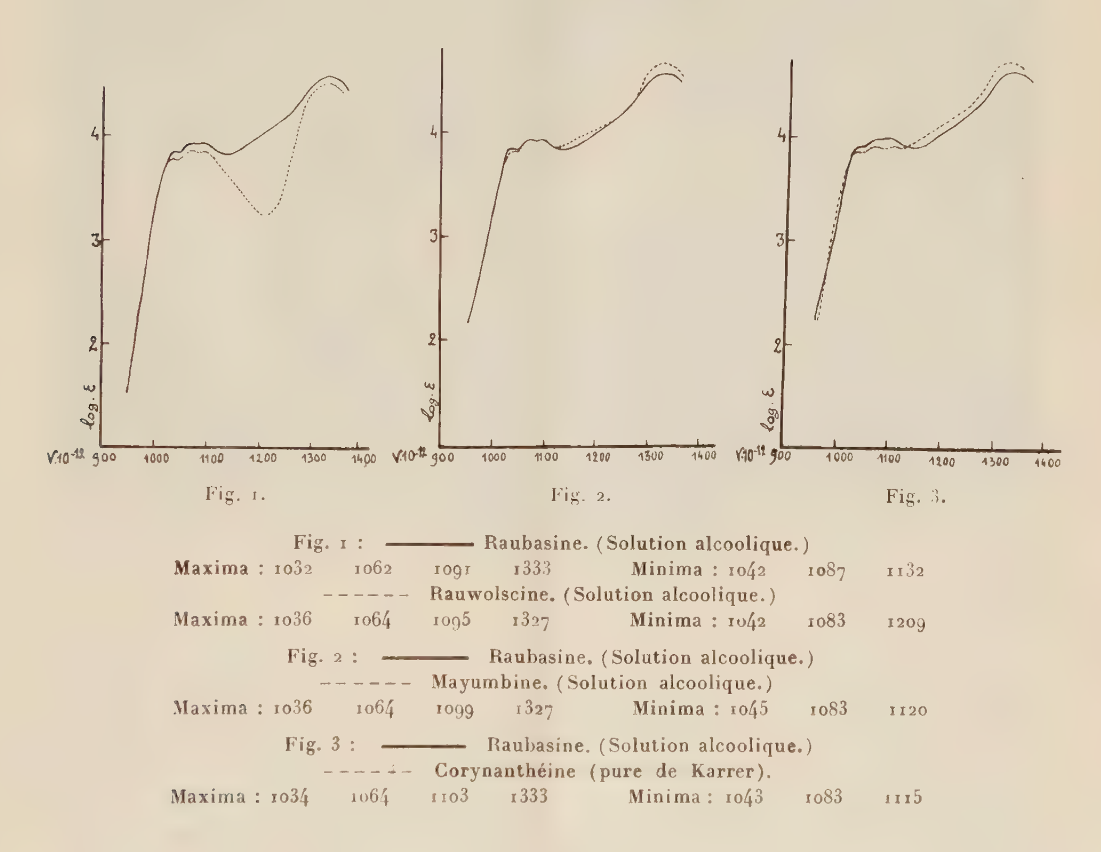


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 : ——— Raubasine. (Solution alcoolique.)
Maxima : 1032 1062 1091 1333 **Minima** : 1042 1087 1132
------ Rauwolscine. (Solution alcoolique.)
Maxima : 1036 1064 1095 1327 Minima : 1042 1083 1209

Fig. 2 : ——— Raubasine. (Solution alcoolique.)
------ Mayumbine. (Solution alcoolique.)
Maxima : 1036 1064 1099 1327 Minima : 1045 1083 1120

Fig. 3 : ——— Raubasine. (Solution alcoolique.)
------ Corynanthéine (pure de Karrer).
Maxima : 1034 1064 1103 1333 Minima : 1043 1083 1115

En outre, nous avons pu constater que la raubasine donne naissance aux réactions colorées qui caractérisent à la fois les types de la yohimbine, de l'akuammidine (5), de la corynanthéine, enfin de la mayumbine qui est un alcaloïde récemment découvert par nous dans le *Pseudocinchona mayumbensis* (Good) Raymond-Hamet (6), c'est à savoir : coloration bleue avec le réactif de Rossi, Del Boca et Lobo, coloration intermédiaire entre le

(4) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 896.
(5) Raymond-Hamet, *Bull. Soc. pharm. Bordeaux*, 90, 1952, p. 178.
(6) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2354.

violet et le rouge violet avec celui d'Arreguine, coloration intermédiaire entre le bleu et le bleu violet avec celui de Fröhde; enfin coloration jaune avec l'acide nitrique.

Le spectre d'absorption ultraviolet de la raubasine diffère de celui de la yohimbine exactement comme s'en distinguent ceux de la corynanthéine et de la mayumbine. On est donc en droit de penser que la raubasine n'appartient pas au type de la première mais, soit à celui de l'une ou de l'autre des deux dernières, soit à un type nouveau très voisin. Les valeurs analytiques obtenues par Popelak, Spingler et Kaiser s'accordent fort bien avec celles qu'exige la formule de la mayumbine, soit $C_{21}H_{24}N_2O_3$. Malheureusement le dosage du méthoxyle aboutit à des valeurs trop fortes pour l'existence d'un seul de ces groupements, trop faibles pour celle de deux de ceux-ci.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la sensibilisation de l'intestin isolé de Rat à l'acétylcholine.* Note (*) de M. **Jean Blaizot** et Mlle **Anne-Marie Andral**, transmise par M. Albert Vandel.

L'intestin isolé est capable de stocker une fraction de l'acétylcholine mise à sa disposition. Cette propriété est liée à un mécanisme enzymatique où intervient la vitamine B_1.

Au cours de recherches récentes [1], nous avons mis en évidence le fait suivant. L'intestin isolé de Rat, stimulé par des doses *constantes* d'acétylcholine appliquées à intervalles réguliers répond de plus en plus énergiquement à chaque stimulation.

Pour expliquer cette « autosensibilisation » nous avons supposé qu'à chaque addition d'acétylcholine, l'organe en retient une certaine quantité qui, après hydrolyse et resynthèse, vient grossir le stock d'acétylcholine tissulaire. La fraction ainsi retenue serait mise en jeu lors des stimulations ultérieures. Nous apportons une confirmation expérimentale de cette hypothèse.

Protocole expérimental. — *a.* Un fragment de duodénum de Rat immergé dans un bain de tyrode est stimulé électriquement. On détermine par tâtonnements les conditions de voltage et de durée d'une stimulation provoquant une contraction modérée de l'organe (*fig.* 2, échelle des temps : 1 division = 10 s). Ces conditions seront rigoureusement respectées par la suite.

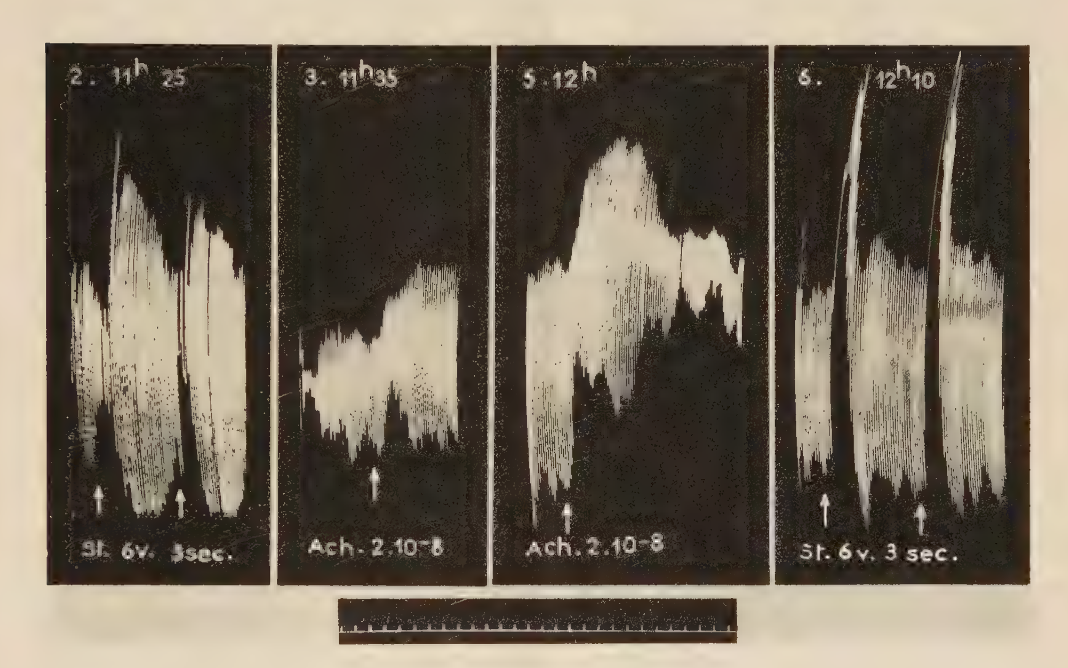
b. On soumet alors l'intestin à une série de traitements identiques par

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) A. M. Andral et J. Blaizot, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 189-208.

l'acétylcholine séparés les uns des autres par des lavages successifs et un repos de 10 mn environ. On observe le phénomène d'autosensibilisation (*fig.* 3 et 5).

c. Lorsque ce dernier est manifeste, on procède à une nouvelle stimulation électrique : la réponse est toujours très supérieure à celle que l'on avait enregistrée en *a* (*fig.* 6).



Ces résultats sont encore plus nets lorsqu'on procède en *b* à un traitement préalable par la vitamine B_1.

Puisqu'il est très généralement admis que la stimulation électrique agit sur l'intestin par l'intermédiaire de l'acétylcholine qu'elle y libère, on doit conclure que le stimulus appliqué en *c* met en jeu une quantité de médiateur supérieure à celle libérée par le même stimulus en *a*.

Nous avons précédemment montré (*op. cit.*) que la « sensibilisation » s'observe lors de traitements par la choline elle-même et non plus l'acétylcholine, à condition d'offrir à l'intestin un supplément de vitamine B_1. Nous interprétons ce fait en attribuant à la vitamine B_1 un rôle catalytique dans la synthèse de l'acétylcholine tissulaire. Effectivement on peut, dans le protocole expérimental précédent, remplacer en *b* les doses successives d'acétylcholine par une dose préalable de vitamine B_1, suivie de traitements par la choline, et obtenir des résultats identiques. Il est ainsi confirmé que l'intestin isolé est capable d'augmenter ses réserves en acétylcholine aux dépens de l'acétylcholine ajoutée ou, en présence de vitamine B_1, aux dépens de la choline.

D'après les travaux de Nachmansohn et de Von Muralt la forme de stockage de l'acétylcholine serait un complexe protéique libérant de l'acétylcholine active lors des stimulations. Le rôle de l'aneurine dans la synthèse de ce complexe peut tenir :

soit à la libération accrue de radicaux acétyl par décarboxylation des acides cétoniques sous l'influence de la cocarboxylase;

soit aux réserves énergétiques cellulaires telles que l'acide adénosine triphosphorique, édifiées grâce à elle et utilisées pour le travail de synthèse; soit simultanément à ces deux mécanismes.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Transformation de l'acide aspartique en homosérine et en thréonine par des extraits de* Escherichia coli. Note de MM. **Bention Nisman**, **Georges N. Cohen**, Mlle **Susan B. Wiesendanger** et Mme **Marie-Louise Hirsch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les extraits de *Escherichia coli* sont capables de réduire l'acide aspartique en homosérine, en présence d'acide glutamique, de TPN et d'ATP. Ils transforment l'homosérine en thréonine en présence d'ATP et de pyridoxal-phosphate.

Cohen et Hirsch ([1]), ([2]) ont récemment montré que les suspensions lavées de *Escherichia coli* transforment l'homosérine en thréonine. Hirsch et Cohen ([3]), ([4]) ont pu démontrer, à l'aide du mutant ML 52, incapable de transformer l'homosérine en thréonine, la transformation de l'acide aspartique en homosérine. Un autre mutant, B 184, est incapable de transformer l'acide aspartique en homosérine :

$$\text{L-aspartate} \underset{B\,184}{\not\rightarrow} \text{L-homosérine} \rightarrow \text{intermédiaire Z} \underset{ML\,52}{\not\rightarrow} \text{L-thréonine} \rightarrow \alpha\text{-cétobutyrate}$$

A la suite de ces travaux, Black et Wright ([5]) montrèrent qu'une préparation obtenue à partir de la levure pouvait réduire le β-aspartyl-phosphate en homosérine en présence de glutamate et de triphosphopyridine nucléotide (TPN).

Le présent travail a pour but de rechercher le mécanisme de la transformation de l'acide aspartique en thréonine à l'aide d'extraits des deux mutants ML 52 et B 184. Les extraits ont été obtenus par broyage au mortier des suspensions cellulaires avec de la poudre de quartz en présence de KCl, de glycérol et de thioglycolate de K, à froid.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1302.
(2) *J. Bact.*, 1954 (sous presse).
(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2338.
(4) *J. Bact.*, 1954 (sous presse).
(5) *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5766.

Les résultats suivants ont été obtenus :

1° Phosphorylation de l'acide aspartique par l'ATP. Le β-aspartyl-phosphate, capté par l'hydroxylamine, a été caractérisé et dosé par la méthode de Lipmann et Tuttle [6]. Cette réaction est effectuée par les deux extraits. *Voir* tableau II.

2° Réduction de l'acide aspartique en homosérine en présence d'ATP, d'acide glutamique et de TPN. Cette réaction n'est effectuée que par le mutant ML 52. L'homosérine a été dosée microbiologiquement [2] (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

Le système complet comprend pour *a.* et pour *b.* : 100 μmoles de tampon phosphate pH 8,2 μmoles de KCl, 6 μmoles de SO_4Mg, 7 H_2O, une quantité d'enzyme correspondant à 700 μg N + pour *a.*, 20 μmoles d'aspartate de K, 80 μmoles de glutamate de K, 250 μg de TPN « Sigma 80 », 50 μmoles d'ATP; pour *b.*, 37,5 μmoles d'homosérine (calculée en L), 25 μmoles d'ATP, 20 μg de pyridoxal-phosphate, sel de Ca. Vol. final : 6 ml. Temp. : 37°C. Temps d'incubation : 120 mn. Atmosphère d'azote.

a.	L-homosérine synthétisée (ML 52) (μ moles).	*a.*	L-homosérine synthétisée (ML 52) (μ moles).
Système complet	1,59	Sans ATP	0,14
Sans aspartate	0	Sans TPN	0,19
Sans glutamate	0		

b. Thréonine synthétisée (B 184).	Homosérine disparue (μ moles).	Thréonine formée (μ moles).	α-cétobutyrate formé (μ moles).	Thréonine + α-cétobutyrate.
Système complet	27,6	4,8	1,95	6,75
Sans homosérine	–	0	0	0
Sans ATP	12,3	0	3,3	3,3
Sans pyridoxal-phosphate	27,6	0,42	2,34	2,76
Enzyme dialysé, sans ATP	1,2	–	–	–
Enzyme dialysé, avec ATP	27	–	–	–

TABLEAU II.

Phosphorylation de l'acide aspartique et de l'homosérine par les extraits des deux mutants de E. coli.

Les constituants de base du système sont ceux du tableau I. ATP : 100 μ moles. hydroxylamine : 1 mmole. Les résultats sont calculés en acétylphosphate. Incubation : 60 mn. Température 37° C. Atmosphère d'azote.

Additions.	Acide hydroxamique (μ moles).
0	0
Aspartate, 100 μmoles	0,81
Homosérine, 50 μmoles	0,48
Aspartate ou homosérine, sans ATP	0

[6] *J. Biol. Chem.*, 159, 1945, p. 21.

3° Transformation de l'homosérine en un dérivé intermédiaire Z en présence d'ATP. L'exigence en ATP est particulièrement visible avec les extraits dialysés; elle est cependant déjà très nette avec les extraits bruts. Le premier stade de cette transformation est un dérivé phosphorylé, caractérisé sous forme d'acide hydroxamique (*voir* tableau II). Les deux extraits produisent Z à partir d'homosérine et font le corps phosphorylé.

4° Transformation de l'homosérine en thréonine par les extraits du mutant B 184 seulement. Cette transformation continuant par la désamination de la thréonine en acide α-cétobutyrique, et ce dernier n'étant pas ultérieurement dégradé dans nos conditions expérimentales, nous avons dosé la thréonine microbiologiquement ([2]) et l'acide α-cétobutyrique selon Wiesendanger et Nisman ([7]). La somme de ces deux produits rend compte de l'étendue de la transformation. Les résultats du tableau I montrent que l'ATP et le pyridoxal-phosphate sont nécessaires à cette transformation. On voit que la somme (thréonine + α-cétobutyrate) est loin de rendre compte de toute l'homosérine disparue. On peut écrire :

$$\text{L-Aspartate} \rightarrow \beta\text{-aspartyl phosphate} \underset{\text{B 184}}{\dashv\!\!\rightarrow} \text{L-Homosérine}$$

$$\rightarrow \text{Composé phosphorylé labile} \rightarrow Z \underset{\text{ML 52}}{\dashv\!\!\rightarrow} \text{L-Thréonine.}$$

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone sur le corps jaune du Rat.* Note de Mme **Thérèse Feyel-Cabanes**, présentée par M. Robert Courrier.

Les résultats obtenus, avec l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone, sur le corps jaune de la Ratte possédant son hypophyse, permettent de penser qu'il existe un rapport de synergie LH/LTH pour lequel le développement de cet organite ainsi que sa fonction hormonale sont assurés; si LH est en trop faible quantité, LTH n'assure pas seul l'hypertrophie et le fonctionnement de cet effecteur.

Cette étude a été faite comparativement à celle de deux autres androgènes : l'hexahydrobenzoate de testostérone et le propionate de testostérone. La valeur androgène de ces produits, mesurée sur les vésicules séminales du Rat mâle castré à 4 semaines 1/2, injecté à 7 semaines 1/2 (injection unique) et sacrifié à 9, 10, 11 et 12 semaines de son âge, est résumée dans la figure 1.

L'expérience a porté sur des Rattes adultes de 150 à 200 g dont le cycle ovarien, suivi par frottis vaginaux pendant plusieurs semaines, était régulier. Les animaux reçoivent, au moment de l'œstrus, une injection unique, sous-cutanée de : 1° 24,1 mg d'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone; 2° 20,8 mg de propionate de testostérone; 3° 24,1 mg d'hexahydrobenzoate de

---

([7]) Manuscrit en préparation.

testostérone (ces doses sont calculées de telle sorte que la quantité de base administrée est la même pour tous les produits); quelques Rattes, en outre, ont reçu 5 mg d'hexahydrobenzoate de testostérone. Les animaux traités avec 1° et 2° sont sacrifiés 11, 18, 25 et 33 jours après l'injection, ce qui corres-

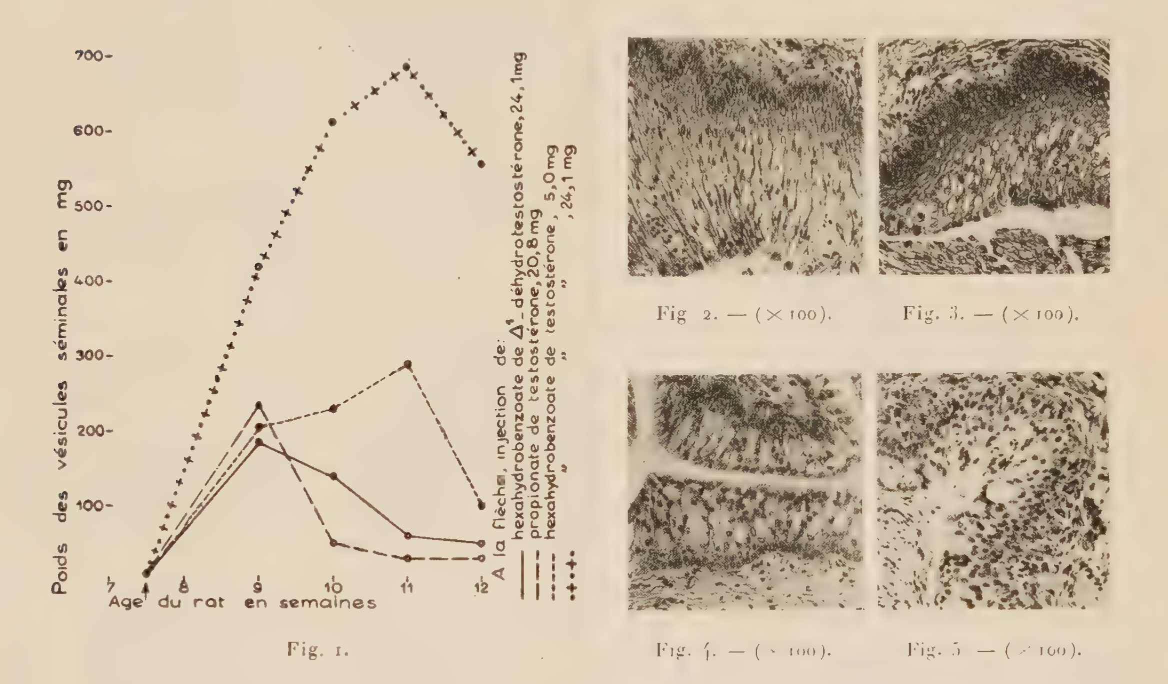


Fig. 1.

Fig. 2. — (× 100). Fig. 3. — (× 100).

Fig. 4. — (× 100). Fig. 5. — (× 100).

pond aux points 9, 10, 11 et 12 du graphique d'activité androgène; ceux traités avec 3° n'ont jusqu'à présent été sacrifiés que 11 jours après l'injection et ceux ayant reçu ce produit dosé à 5 mg, 11 et 18 jours après. Le tractus génital des Rattes ainsi traitées, fixé au Bouin-Duboscq, a été étudié avec les techniques histologiques usuelles. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après.

Nous constatons que l'effet progestatif, vérifié par la structure de l'épithélium vaginal et la réaction déciduale n'existe, dans notre expérience, que pour un diamètre des corps jaunes $\geq$ 1,0 mm. Cherchant à analyser le mécanisme d'action de l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone, nous avons, en particulier, étudié son action sur LH et sur LTH hypophysaires.

Les dosages pratiqués selon la technique de Li, Evans et Simpson, sur le Rat mâle hypophysectomisé depuis 4 semaines, pour LH, et selon la technique de Reece et Turner sur le jabot du Pigeon, pour LTH, à partir d'hypophyses de Rats mâles castrés traités comme il a été indiqué précédemment, nous ont permis de constater que ce produit déprime faiblement l'hypophyse en LH (de 15 à 20 %) et stimule par contre fortement la production de LTH (celle-ci passe de 1 U. I. chez le témoin de 9 semaines à plus de 5 U. I. et se

Organes.	Durée d'action en jours.	Témoins.	Hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone 24,1 mg (1).	Propionate de testostérone 20,8 mg (2).	Hexahydrobenzoate de testostérone 5 mg (3).	Hexahydrobenzoate de testostérone 24,1 mg (4).
Ovaire, diamètre des corps jaunes (mm)	11	0,8	1,8	1,0	1,0	0,9
	18	0,8	1,8	0,8		
	25	0,8	1,6	0,8		
	33	0,8	1,3	0,8		
Utérus. Aspect de l'endomètre	11	Cyclique	Congestionné, hypertrophié, épithélium dentelé, aspect de gestation	Congestionné, hypertrophié, épithélium dentelé, aspect de gestation	Congestion et hypertrophie moindres, épithélium dentelé	Même aspect
	18	»	*Idem*	Cyclique	Anœstrus	
	25	»	La congestion disparaît, la lumière est rectiligne, les glandes sont plus rares	Cyclique		
	33	»	Cyclique	Cyclique		
Utérus. Déciduome	11	0	+	+	+	0
Vagin. Réaction vaginale. Structure de l'épithélium	11	Cyclique	Épithélium cylindrique, pluristratifié, mucipare, aspect progestatif typique	Épithélium pluristratifié beaucoup moins développé qu'avec le corps précédent (*fig.* 3)	Réaction vaginale intermédiaire entre (1) et (2) (*fig.* 4)	Même aspect que celui obtenu chez le castrat traité avec l'hexahydrobenzoate de Δ^1-déhydrotestostérone (*fig.* 5)
	18	»	*Idem* (*fig.* 2)	Cyclique	Même aspect qu'avec 24,1 mg à 11 jours	
	25	»	L'équilibre progestatif semble détruit, la basale prolifère et repousse les c. mucifiées dans la lumière	Cyclique		
	33	»	Cyclique	Cyclique		

maintient à un taux élevé jusqu'à 11 semaines). Par contre l'hexahydrobenzoate de testostérone, dosé à 24,1 mg déprime fortement LH tout en stimulant LTH.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Thiomalate de sodium et développement embryonnaire de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ion potassium renforce les effets animalisants du thiomalate de sodium au cours du développement embryonnaire de *Paracentrotus lividus*. Aux concentrations utilisées, l'ion lithium ne compense pas les effets du thiomalate. Les œufs vierges incubés en présence de thiomalate de sodium, perdent rapidement leur fécondabilité.

Ainsi que nous l'avons montré au cours d'un travail précédent [1], le thiomalate de sodium modifie le développement embryonnaire de *Paracentrotus lividus*, en produisant une animalisation comparable à celle provoquée par les méthodes classiques.

Nous examinerons maintenant les effets d'un traitement associant les ions K^+ et les ions Li^+ au thiomalate de sodium, ainsi que les conséquences de l'incubation d'œufs vierges dans l'eau de mer additionnée de thiomalate de sodium.

Des œufs fécondés de *Paracentrotus lividus*, traités d'une façon continue par une solution de thiomalate de sodium à la concentration 10^{-2} M dans l'eau de mer, donnent des larves animalisées caractéristiques. Après 72 h de développement à la température du laboratoire, ce sont des pluteus à base arrondie, dépourvus de bras et de lobes anal et oral. Leur sommet est anguleux, mais peu développé. La bouche est absente. L'endoderme est allongé, étroit de taille réduite. Les spicules sont bien développés. Des cellules s'accumulent dans la région orale. Les élevages traités par le thiomalate à la même concentration en présence de chlorure de potassium (0,009 M) donnent des embryons de type nettement plus animalisé. Les pluteus sont complètement globuleux les bras et les lobes sont absents. L'endoderme est fortement réduit, divisé en trois segments. La bouche est absente. Ces embryons sont moins viables que les précédents. Élevés en présence de chlorure de potassium seul, à la concentration 0,009 M, les pluteus ne se distinguent guère des témoins, tant dans leur vitalité que dans leur morphologie externe. Ils sont toutefois souvent de taille plus réduite. Le chlorure de potassium se montre donc capable d'accentuer l'animalisation provoquée par le thiomalate.

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) R. Lallier, *Experientia*, 8, 1952, p. 271.

Si le chlorure de lithium entraîne la végétativisation chez l'Oursin, et le thiomalate de sodium, l'animalisation, il ne s'ensuit pas cependant qu'une neutralisation réciproque de ces effets puisse être nécessairement obtenue en élevant les embryons en présence de ces deux substances. L'addition de chlorure de lithium, à concentration nettement végétativisante (0,027 M), à des élevages effectués en présence de thiomalate de sodium (M/30) n'a pas permis de dépasser le stade blastula. La lyse atteint dès ce stade tous les embryons. En abaissant la concentration de thiomalate jusqu'à 10^{-2} M, on obtient des gastrulas dépourvues d'épaississement apical, la touffe ciliaire apicale est remplacée par des cils courts analogues à ceux des régions voisines. Les blastulas sont en général remplies de cellules mésenchymateuses. On observe en outre, quelques exogastrulas typiques en assez petit nombre. Tous ces embryons sont peu viables et ils se lysent rapidement. L'association thiomalate, chlorure de lithium ne permet pas d'observer, aux concentrations utilisées une neutralisation réciproque des effets animalisants et végétativisants de ces substances. On note, tout au plus, une végétativisation relativement peu poussée en comparaison de celle obtenue chez les témoins traités par le chlorure de lithium à la même concentration. La faible vitalité des larves interdit d'ailleurs toute progression du développement et elle contraste fortement avec la survie prolongée des témoins.

Le thiomalate se montrant animalisant sur les œufs fécondés, il était intéressant d'examiner ses effets éventuels sur l'œuf vierge. Les œufs vierges incubés, pendant une période de 2 à 8 h, dans de l'eau de mer sans calcium additionnée de thiomalate de sodium à la concentration M/30 et M/100, sont lavés puis fécondés. Ils se développent normalement sans présenter de signes d'animalisation. Si la durée de l'incubation est prolongée jusqu'à 18 h, la fécondation devient impossible. Le thiomalate se différencie ainsi nettement du sulfocyanure, celui-ci, comme l'a montré P. E. Lindahl [2], est animalisant, qu'il agisse soit avant, soit après la fécondation, avec toutefois des caractéristiques morphologiques légèrement différentes. Dans un travail précédent [3], nous avons montré que l'œuf vierge est moins sensible que l'œuf fécondé aux concentrations fortes de sulfocyanure dont le potassium accentue notablement les effets. Si l'on remarque d'autre part que l'ion lithium ne neutralise pas exactement les effets de l'ion sulfocyanure, tandis que l'ion potassium neutralise les effets de l'ion lithium et qu'il renforce ceux de l'ion sulfocyanure, il y a, semble-t-il, une raison de penser que chacune de ces substances n'agit pas au même

---

[2] P. E. Lindall, *Acta Zool.*, 17, 1936, p. 179.

[3] R. Lallier, *Recherches sur le problème de la détermination embryonnaire chez les Amphibiens et chez les Echinodermes* (sous presse).

niveau dans la chaîne des mécanismes dont la résultante globale est précisément la modification de la détermination soit dans le sens de l'animalisation, soit dans celui de la végétativisation. La comparaison des modalités d'action de ces diverses substances devrait permettre de préciser davantage le mécanisme général de la détermination embryonnaire.

ANTHROPOLOGIE. — *La capacité crânienne chez les Primates supérieurs et le « Rubicon cérébral »*. Note de M. **Henri V. Vallois**, présentée par M. Louis Fage.

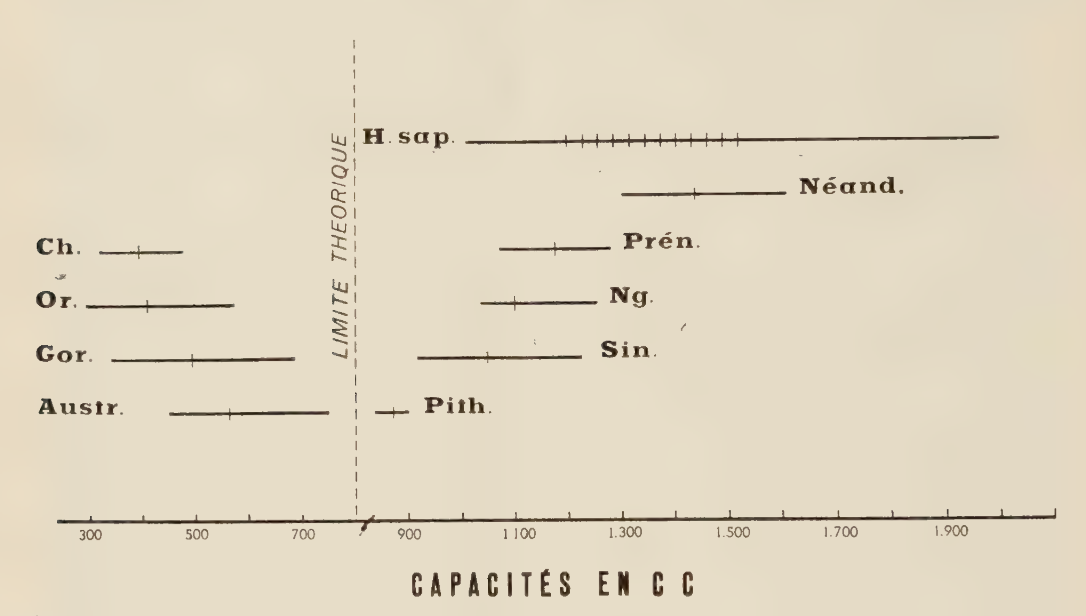
L'étude de la capacité crânienne des Australopithèques montre que, contrairement à diverses affirmations, elle est encore beaucoup plus près de celle des Anthropomorphes actuels que de celle des Hominidés, Pithécanthropes inclus. La valeur absolue de 800 marque approximativement ce que l'on peut nommer le « Rubicon cérébral ».

D'abord considérés comme des Singes anthropomorphes, les Australopithécidés sont aujourd'hui regardés par un grand nombre de paléontologistes comme de véritables Hominidés, ou tout au moins comme beaucoup plus près de nous que des Anthropomorphes proprement dits. Aux raisons tirées de l'existence chez eux de la marche debout et d'une denture voisine de la nôtre, on ajoute en effet que la capacité crânienne atteindrait, chez certains sujets, un volume comparable à celui des Hominidés les plus inférieurs. Le caractère fondamental de l'Homme, le grand développement du cerveau, serait ainsi réalisé chez ces Primates fossiles.

Grâce à MM. Dart et Robinson, j'ai pu, à Johannesburg et à Prétoria, examiner à ce point de vue les restes d'Australopithécidés jusqu'ici mis au jour. Ceci m'a permis d'éliminer diverses pièces pour lesquelles des estimations avaient été faites, qui atteignaient jusqu'à 1100 cm^3, alors que les documents sur lesquels elles reposaient étaient notoirement insuffisants : estimations basées sur la seule considération d'un occipital (*Australopithecus prometheus*) ou d'un temporal (*Paranthropus robustus*); estimations basées sur des moules endocrâniens très incomplets (*Plesianthropus* n^{os}2, 7 et 8) ou encore tout à fait déformés (certains *Paranthropus crassidens*); estimations faites d'après la seule considération de quelques os de la face (un *Plesianthropus* évalué à 700 à 750 cm^3 d'après le volume de la mandibule, un *P. crassidens* évalué à plus de 1000 cm^3, peut-être même 1100, d'après le développement d'une mâchoire supérieure).

Les seules pièces sur lesquelles on puisse tabler avec quelque certitude sont en définitive les suivantes : le crâne d'*Australopithecus africanus* découvert en 1924 et qui peut correspondre à un adulte de 500 cm^3; le *Plesianthropus* n° 1, qui ne paraît pas dépasser 400 cm^3; le *Plesianthropus* n° 5 avec 480 cm^3 (Broom et Robinson); enfin deux moules internes

de *Paranthropus crassidens* dont la partie postérieure fait défaut mais que l'on peut très approximativement estimer entre 700 et 750 cm^3, certainement pas plus. Ceci fait, pour l'ensemble des cinq pièces, une moyenne de 576 cm^3. La distinction des sexes étant sujette à caution, les différences



Étendue des variations et valeur moyenne (*trait vertical*) de la capacité crânienne chez les Hominidés et les Anthropomorphes.

sexuelles ne sont pas considérées ici. La comparaison de ces données avec celles obtenues, sexes également réunis, pour les différents genres de Singes anthropomorphes (statistiques des auteurs et statistiques personnelles), ainsi que pour divers Hominidés, permet d'établir le tableau suivant (voir aussi *fig.* 1).

86	Gibbons proprement dit	89,3	(de 87 à 130)
40	Gibbons Siamang	124,6	(de 100 à 152)
144	Chimpanzés	393,8	(de 320 à 480)
260	Orangs	411,2	(de 295 à 475)
532	Gorilles	497,8	(de 340 à 685)
5	Australopithécidés	576	(450–480–500–700–750)
3	Pithécanthropes	871	(885–880–900)
4	Sinanthropes	1046	(915–1015–1030–1225)
6	Hommes de Ngandong	1100	(de 1035 à 1225)
2	Prénéandertaliens	1175	(1070 et 1280)
6	Néandertaliens *sensu stricto*	1438	(de 1300 à 1610)
	H. sapiens actuel { moyennes raciales		de 1195 à 1520
	H. sapiens actuel { valeurs individuelles		de 1010 à 2000

La capacité crânienne des Australopithécidés, tout en étant supérieure à celles des Anthropomorphes actuels, se place nettement à côté de celles-ci. Elle n'atteint pas celle des Pithécanthropes. La valeur absolue de 800 peut être considérée comme ce qui a été nommé par Keith le « Rubicon cérébral », c'est-à-dire la limite entre les capacités humaines et les capacités simiennes. Certes, il ne s'agit là que de valeurs absolues, alors que ce sont les capacités relatives qui comptent. Mais les deux Australopithécidés qui ont les plus grandes capacités, deux *Paranthropus crassidens*, étaient beaucoup plus massifs que les Pithécantropes : les différences entre les capacités relatives devaient être beaucoup plus considérables. Tout en arrivant à la limite de l'humanité, les Australopithécidés jusqu'ici découverts étaient donc, par leur développement cérébral, encore en deçà de celle-ci.

Le tableau montre aussi que depuis l'Homme de Néandertal, c'est-à-dire 60 à 80 000 ans environ, la capacité crânienne de l'Homme ne s'est pratiquement pas accrue. Les immenses progrès réalisés du point de vue matériel par le passage de la culture moustérienne aux civilisations beaucoup plus évoluées du Paléolithique supérieur, puis de celles-ci, par le Néolithique, aux civilisations modernes, correspondraient donc uniquement à une utilisation de plus en plus parfaite de possibilités cérébrales identiques; ils ne tiendraient pas à un accroissement nouveau de notre cerveau.

ZOOLOGIE. — *L'organe nucal de* Sthenelaïs Boa (*Johnston*). Note de M. **François Rullier**, présentée par M. Louis Fage.

Sthenelaïs Boa, Annélide Polychète de la famille des Aphroditiens, possède, en arrière des yeux, deux organes ayant la forme de cupules arrondies, faisant saillie sur la partie postérieure du lobe céphalique. La partie concave de ces organes est garnie de cils vibratiles très actifs, mais assez courts, si bien que jusqu'ici, aucun auteur n'en a signalé l'existence. Pruvot et Racovitza [1], sans en faire d'ailleurs une étude poussée, reconnaissent dans ces deux boutons, des organes nucaux. Darboux [2] affirme qu'il n'en est rien; car selon lui, ces prétendus organes nucaux n'ont aucune relation avec le lobe céphalique et sont des dépendances du second segment somatique.

Il est exact qu'ils sont actuellement portés par le second segment sétigère; mais cela résulte de la poussée vers l'avant subie par la partie antérieure du corps, au cours de la céphalisation. Le premier sétigère a dépassé

---

[1] *Arch. Zool. exp.*, 3e série, 3, 1895, p. 456.

[2] *Recherches sur les Aphroditiens. Thèse*, 1899, p. 35, 68, 174.

le prostomium et les antennes latérales s'y sont soudées, tandis que le second sétigère est arrivé au contact du lobe céphalique et les organes nucaux s'y sont collés. Il suffit de regarder les connexions nerveuses pour s'en convaincre. A travers une étroite fenêtre, ménagée dans la cuticule, séparant le prostomium du second segment (le premier segment a glissé sous le prostomium et n'est pas visible dorsalement) un nerf, sortant de la partie postérieure du cerveau, se rend à l'organe nucal (*fig.* 1). Celui-ci, directement innervé par le cerveau, est donc bien l'organe nucal typique des

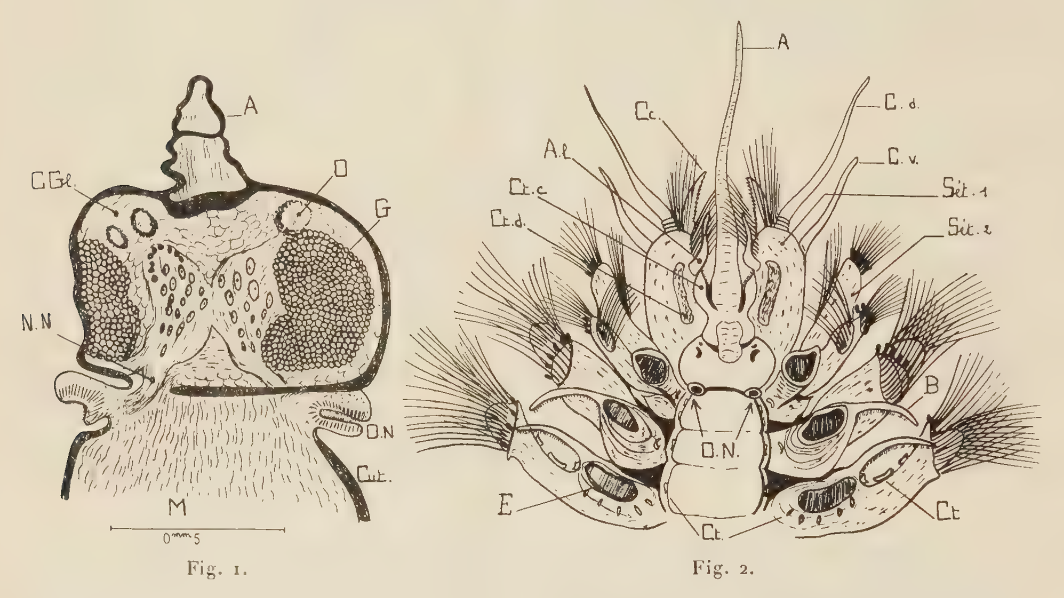


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Sthenelaïs Boa.* Coupe frontale. A., antenne impaire; C. Gl., cellules glandulaires; Cut., cuticule; G., globuli; M., muscles; N. N., nerf nucal; O., œil; O. N., organe nucal.

Fig. 2. — *Sthenelaïs Boa.* Partie antérieure, face dorsale. Élytres enlevés. A., antenne impaire; A. l., antenne latérale; B., branchie; C. c., cuilleron céphalique; C. d., cirre tentaculaire dorsal; C. v., cirre tentaculaire ventral; Ct., cténidie; Ct. c., cténidie cirriforme; Ct. d., cténidie dorsale; E., élytrophore; O. N., organe nucal; Set. 1, premier sétigère; Set. 2, second sétigère.

Annélides, et non une formation analogue aux cténidies que l'on trouve nombreuses à la partie dorsale de *Sthenelaïs Boa*. Ces dernières sont disposées : 1° dans deux gouttières formées par les cinq premiers segments (*fig.* 2); 2° sur la face postérieure de la base de l'élytrophore, à raison de 5 à 6 de chaque côté, et cela des premiers segments jusqu'à l'extrémité postérieure; 3° sous la branchie, à la face dorsale de chaque parapode; 4° sur le prostomium et le premier sétigère.

La cténidie, bien que ressemblant extérieurement à l'organe nucal, ne lui est pas comparable : 1° parce qu'elle n'est pas innervée par le cerveau; 2° parce que sa structure histologique est différente. Elle ne possède ni les cellules ciliées régulières, ni les corpuscules basaux des cils, ni les cellules nerveuses épidermiques que l'on trouve dans l'organe nucal de *Sthenelaïs*;

par contre, des cellules sécrétrices bourrées de granulations brunâtres y abondent.

Darboux avait facilement admis la non existence des organes nucaux chez *Sthenelaïs*, parce que l'absence de cet organe expliquait tout naturellement, selon les théories de Kleinenberg (3) et de Racovitza (4), alors en plein succès, celle du cerveau postérieur de *Sthenelaïs*. Holmgren (5) a montré depuis pour *Nereis* que l'organe nucal peut exister sans le cerveau postérieur. Récemment, j'ai apporté la même preuve pour *Nephthys* (6).

Sthenelaïs Boa est la seule espèce parmi les *Sigalionidæ* (sous-famille des *Aphroditidæ*) possédant un organe nucal. D'après Hanström (7) et Berner (8) il en serait de même chez les *Hermionidæ* (sous-famille des *Aphroditidæ*), où *Hermione hystrix* et elle seule, posséderait un organe nucal. Darboux écrit : « personne n'a rien signalé et je n'ai jamais rien vu qui pût être pris pour un organe nucal, chez *Sthenelaïs limicola* Ehl., *Leanira Giardi* Darboux (*Euthalanessa dendrolepis* Clap.) et *Sigalion squamatum* Delle Chiaje ». Binard et Jeener ont étudié *Aphrodite aculeata* et *Harmothoë imbricata* (9); j'ai examiné moi-même *Scalisetosus assimilis* et un certain nombre d'autres sans le trouver. Ainsi, dans l'importante famille des *Aphroditidæ* à laquelle appartiennent *Sthenelaïs* et *Hermione*, on ne peut signaler actuellement que ces deux espèces possédant encore l'organe nucal, qui primitivement était porté par toutes les Annélides Polychètes.

ZOOLOGIE. — *Études quantitatives sur le système nerveux des Céphalopodes.* Note de Mlle **Katharina Wirz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'Évolution du système nerveux des Céphalopodes Dibranchiaux a été depuis longtemps l'objet de controverses considérables. Si nous ignorons les premières étapes de cette évolution, nous nous trouvons du moins en présence de deux types différents, qui, cependant, l'un et l'autre, réalisent le collier périœsophagien : une masse nerveuse concentrée chez les Octopodes et un système nerveux « décentralisé » chez les Décapodes, cette « décentralisation », très accusée chez les Teuthoïdés, étant moins grande chez les Sépioïdés.

---

(3) *Z. wiss. Zool.* Bd., 44, p. 1-127.
(4) *Arch. Zool. exp.*, 3e série, 4, 1896, p. 133-343.
(5) *Kungl. Svenska Vet. Ak. Handl.*, 56, Stockholm.
(6) *Comptes rendus*, 224, 1943, p. 415.
(7) *Z. Morph. und Oekol. der Tiere*, 7 Band, 4 Heft., Berlin, 1927.
(8) *Z. Morph. und Oekol. der Tiere*, 64, 1926.
(9) *Recueil de l'Institut Torley-Rousseau*, 2, fasc. I, 1928, p. 238.

De nombreuses interprétations ont été données concernant l'une et l'autre de ces dispositions. En général, le système nerveux concentré des Octopodes est considéré comme terme de l'évolution de la masse cérébrale chez les Céphalopodes. D'autre part, le système nerveux « décentralisé » des Décapodes, loin d'être un état primitif, serait en réalité le résultat d'un isolement secondaire de différents lobes, déterminé par le développement des ganglions optiques [Thore S (1)].

Les résultats de recherches physiologiques, fondées sur des expériences faites sur la Pieuvre et la Seiche, mettent également en valeur la différence entre le système nerveux des deux groupes et sont en faveur du système nerveux plus centralisé des Octopodes [B. B. Boycott et J. Z. Young (2), Young J. Z. (3)].

Il nous a paru intéressant de connaître le volume des différents lobes du cerveau, tenant compte du fait que le développement quantitatif peut traduire le degré de l'évolution cérébrale.

D'après leur valeur physiologique (Boycott et Young), nous distinguons dans le cerveau des Céphalopodes les parties suivantes :

1. Lobes vertical et frontal supérieur (et sous-frontal chez les Octopodes) : centres d'intégration supérieure, apparemment de la même valeur physiologique chez la Pieuvre et la Seiche.

2. Lobe frontal inférieur : centre du sens tactile des bras.

3. Lobes basaux : centres moteurs élevés, à action plutôt inhibitrice chez la Seiche, élaborant des réponses aux stimulants externes, transmis surtout par les lobes optiques, chez la Pieuvre.

4. Masse sous-œsophagienne et lobe buccal : centres inférieurs d'action simple, souvent du type automatique, relativement plus indépendants des centres moteurs élevés chez la Seiche que chez la Pieuvre.

5. Lobes optiques : centre d'analyse et de synthèse élevé.

La liste ci-après indique le pourcentage de ces différentes parties par rapport à la partie centrale du cerveau sans lobes optiques.

Nous énoncerons ici quelques résultats dégagés par nous et qui nous paraissent importants pour le problème que nous avons envisagé.

1. Les centres d'intégration supérieure sont très développés chez les Teuthoïdés Myopsidés et chez les Sépidés. Ces deux groupes ont donc atteint un haut degré d'évolution cérébrale. Ces centres sont par contre petits chez les Sépiolidés et chez les Teuthoïdés Œgopsidés, confirmant la position primitive de ce groupe parmi les Dibranchiaux. L'unité systématique des Sépioïdés a été souvent mise en doute. Nos chiffres confirment

---

(1) *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 17, 1939, p. 3.

(2) *Symposia of the Society for experimental Biology*. IV. *Animal behaviour*, 1950.

(3) *Proc. Roy. Soc.*, B. 139, 1951.

qu'il existe en effet un hiatus très marqué entre les Seiches et les Sépioles.

Les valeurs fournies par les Octopodes sont assez basses. Il faut cependant attirer l'attention sur les différences entre les espèces considérées comme relativement primitives : *Argonauta* et *Bathypolypus* et les représentants du genre *Octopus*.

2. Le lobe frontal inférieur est bien développé chez tous les Octopodes, espèces rampantes, et particulièrement chez la forme abyssale : *Bathypolypus*.

3. Les lobes basaux, centres moteurs élevés au service du sens visuel, sont d'une uniformité frappante aussi bien chez les Octopodes que chez les Décapodes. Ils sont plus grands chez ces derniers, ce qui est en relation avec l'énorme développement des yeux et, en conséquence, des lobes optiques. En effet, chez les Décapodes, un seul lobe optique est plus grand que la partie centrale elle-même du cerveau. Notons aussi la réduction des lobes optique chez *Bathypolypus*.

4. Les centres d'intégration se forment tard dans l'ontogenèse comme le démontre la comparaison d'un jeune *Octopus* (longueur ventrale du manteau = 9 mm) et des Seiches d'un jour (longueur ventrale du manteau = 6,5 — 7 mm), avec des individus adultes.

Un Mémoire en préparation développera les résultats condensés ci-dessus.

			L. vertical + L. front. sup.	L. front. inf.	Lobes basaux.	Masse sous-œsoph + L. buccal.	Lobe optique (¹).
Octopoda.							
Octopodidæ.		*Octopus vulgaris*	9,43	2,96	21,40	66,21	61
Octopodidæ.		*O. vulg. juv*	7,89	3,37	31,66	56,99	80
Octopodidæ.		*Octopus saluzzii*	12,06	3,52	22,11	62,31	79
Octopodidæ.		*Octopus unicirrhus*	10,67	3,97	22,61	62,75	79
Octopodidæ.		*Bathypolypus sponsalis*	7,83	5,69	22,47	64,01	47
Argonautidæ.		*Argonauta argo*	7,63	1,23	26,21	64,93	104
Decapoda.							
Sepioidea.		*Sepia officinalis*	16,54	0,93	29,88	52,65	91
Sepioidea.		» *off. juv.*	10,67	0,91	40,43	47,99	113
Sepioidea.		» *elegans*	20,44	0,79	28,69	50,18	148
Sepioidea.		*Rassia macrosoma*	11,08	1,37	29,06	58,49	105
Sepioidea.		*Sepiola affinis*	9,07	1,11	33,46	56,36	139
Teuthoidea.	Myopsida.	*Loligo vulgaris*	12,93	1,32	31,10	54,65	134
Teuthoidea.	Myopsida.	*Alloteuthis media*	18,93	1,00	30,73	49,34	190
Teuthoidea.	Myopsida.	» *subulata*	16,47	0,95	35,15	47,43	192
Teuthoidea.	Œgopsida.	*Illex coindeti*	9,12	0,99	29,11	60,78	136
Teuthoidea.	Œgopsida.	*Todaropsis eblanæ*	10,26	1,20	30,97	57,57	185

(¹) Un lobe optique en pourcentage de la partie centrale du cerveau

GÉNÉTIQUE. — *Étude biométrique de la taille des œufs de* Drosophila melanogaster. Note (*) de Mme **Jacqueline Oksengorn-Proust**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'étude biométrique de la taille des œufs de *Drosophila melanogaster* a donné lieu en 1923, aux recherches de Warren ([1]). Il a montré que ce caractère dépendait de nombreux gènes, qu'il n'était pas affecté par les variations de certains facteurs du milieu, et qu'il n'existait aucune corrélation entre la taille des œufs et la taille des femelles, ainsi que leur âge. Gause a prouvé cependant que les mouches soumises à l'inanition pondaient des œufs plus petits que dans les conditions normales ([2]).

La comparaison de plusieurs souches de type sauvage conservées depuis longtemps au laboratoire nous a montré que, dans chacune d'elles, la taille des œufs restait sensiblement constante de génération en génération et que leur variabilité était faible. La différence entre deux de ces souches est parfois significative, comme dans le cas des races *Roulans* et *Oregon* caractérisées respectivement par

M (Moyenne).	σ^2.	σ.
$478 \pm 1,3\ \mu$	$172 \pm 24,5$	$13,1 \pm 0,92\ \mu$
$540 \pm 1,7\ \mu$	$288 \pm 41,1$	$16,8 \pm 1,18\ \mu$

dont la différence atteint $62 \pm 2,7\ \mu$.

Une étude semblable, portant sur des souches récemment capturées dans la nature, montre que chacune d'elles est caractérisée par une moyenne peu variable d'une génération à l'autre, mais que leur variance est en général supérieure à celle des souches conservées depuis longtemps au laboratoire, ce qui correspond, pour les premières, à une plus grande hétérogénéité génétique. Les différences entre ces souches peuvent être en rapport avec leur origine géographique.

La comparaison a porté sur deux séries de souches, les plus complètes que nous possédons : 18 souches de Drosophiles capturées en France dans des localités très éloignées l'une de l'autre, 14 souches prélevées au Japon de la même manière et envoyées par les bons soins du Docteur T. Imaizuma, de l'université de Kioto.

Le tableau ci-après donne les résultats des mesures.

(*) Séance du 15 mars 1954.

([1]) *Genetics*, 9, 1924, p. 41-69.

([2]) *Biolg. Zentralb.* 51, 1931, p. 211-218.

Souches françaises.	Moyenne μ.	Écart type μ.
Banyuls U	486±1,16	20±0,8
Banyuls E	490±1,2	21±0,9
Perpignan C	492±1,22	17±0,7
Roscoff	492±1,22	21±0,9
Paris V^e^	494±1,3	23±0,9
Franche-Comté	498±1,38	24±1,2
Misy	500±1,42	25±1,3
Challuz	502±0,64	11±0,4
Blois	502±0,76	13±0,5
Charolles	504±0,96	21±0,8
Beaulieu	504±0,88	15±0,6
Fla	506±2,8	36±1,5
Lyon	508±1,18	23±0,9
Vuillafans	508±2,8	36±1,5
Amiens	508±1,22	21±0,9
Perpignan	512±1,3	23±0,9
Argelès	518±1,04	18±0,7
Collioure	520±1,44	25±1,3

Nombre d'œufs mesurés : 300 par race
Moyenne générale. 502±0,33 24,4±0,2

Souches japonaises.	Moyenne μ.	Écart type μ.
Tokio A	514±1,56	22±1,1
Sendai	518±1,02	14±0,7
Shimane	518±1,06	15±0,7
Fukuoka	534±1,7	24±1,2
Nishima	534±1,56	22±1,1
Yamanashi	540±1,67	24±1,2
Tokyo B	540±1,62	23±1,2
Hiroshima	544±1,52	22±1,1
Sappona	544±1,32	19±0,9
Kammuri jima	548±1,14	16±0,8
Otanu	552±1,26	18±0,9
Nagasaky	554±1,5	22±1,1
Tamashima	554±1,58	22±1,1
Kochi	564±1,02	15±0,7

Nombre d'œufs mesurés : 200 par race
Moyenne générale. 540±0,5 24,8±0,3

Dans chacune des deux séries, les souches ont été classées par taille moyenne croissante des œufs. En France comme au Japon, il n'y a aucune relation apparente entre les tailles moyennes et la distribution géographique, le plus grand nombre des populations ne s'écarte pas d'une façon significative de la moyenne générale. En revanche, il apparaît que, dans l'ensemble, les œufs des *Drosophila melanogaster* françaises ont une moyenne plus petite que ceux des *Drosophila melanogaster* japonaises; plus précisément : 16 sur 18 souches françaises ont des œufs dont la taille moyenne est inférieure à celle de toutes les souches japonaises, et 11 sur 14 souches japonaises des œufs dont la taille moyenne est supérieure à celle de toutes les souches françaises.

Des croisements pratiqués entre souches caractérisées par des œufs de taille moyenne différente, dont le détail sera donné ultérieurement, confirme le fait établi par Warren que la taille de l'œuf dépend de gènes multiples, probablement nombreux. Les résultats donnés plus haut montrent que ces gènes ne sont pas également distribués dans les populations de Drosophiles françaises et japonaises.

On sait que des races géographiques ont été reconnues et caractérisées génétiquement dans plusieurs espèces de Drosophiles, mais que *Drosophila melanogaster*, espèce semi-domestique, dont la distribution cosmopolite est certainement le fait de l'Homme, porte des caractères identiques en tous les points où elle a été rencontrée.

Les faits indiqués ci-dessus sont la première indication, dans cette espèce d'un phénomène de divergence génétique entre des populations qu'on a tout lieu de croire séparées depuis longtemps. Bien que ces différences aient été décelées jusqu'à présent par l'étude d'un seul caractère, il paraît légitime de supposer que celui-ci peut suffire à caractériser deux races géographiques.

BIOLOGIE MARINE. — *Modifications saisonnières des peuplements de l'horizon inférieur de la roche littorale.* Note de M. **Jacques Picard**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude, poursuivie durant trois années successives, du « coralligène d'horizon inférieur de la roche littorale » m'a permis d'observer la constance de modifications saisonnières. Ces observations concernent des peuplements développés entre — 25 et 45 m sur les côtes de Provence : cap Caveau de Pomègues, île Maïre, île Riou, écueils des Impériaux, îlots des Conglus, écueils des Canonniers de la Ciotat, etc.

Durant les mois d'été, l'augmentation de la luminosité moyenne détermine une détérioration progressive du peuplement « coralligène » concrétionnant (Mélobésiées, Bryozoaires, etc.). Cette détérioration était extrêmement visible lors de plongées en scaphandre autonome que j'ai pu effectuer en compagnie du groupe Galerne à l'île Maïre au mois d'août : le peuplement en organismes concrétionnants vivants tombe très en dessous du taux de recouvrement de 100 %, beaucoup d'Algues calcaires sont plus ou moins décolorées, beaucoup d'espèces spécifiquement « coralligènes » sont en état de vie ralentie s'il s'agit d'exemplaires âgés, ou bien ne subissent aucun développement s'il s'agit d'exemplaires fixés au printemps précédent. A ce moment se fixent, sur les espaces morts des concrétions, les spores et les larves d'espèces « précoralligènes » non encroûtantes et moins exigeantes quant à la sciaphilie.

Au cours de l'automne, ces dernière espèces achèvent de se développer : ce sont essentiellement les Algues *Halimeda tuna*, *Udotea petiolata*, *Peyssonnelia squamaria*, *Peyssonnelia rubra*, des Bryozoaires du genre *Scrupocellaria*, etc. Il y a ainsi formation d'une strate modérément élevée qui diminue l'éclairement du substrat et va faciliter la reprise d'activité de la sous-strate encroûtante concrétionnante, et ceci d'autant mieux que les conditions estivales nuisibles à cette dernière ont cessé.

La lente reprise d'activité de cette sous-strate se poursuivra durant l'hiver. Simultanément, la strate modérément élevée prendra une grande importance, car le retour hivernal à une luminosité moyenne plus faible sera sans aucun effet sur la relative tolérance de ce peuplement « précoralligène ».

Au printemps, la sous-strate encroûtante « coralligène » aura atteint son optimum et envahi tout le substrat. De ce fait, la strate modérément élevée « précoralligène », en quelque sorte « étouffée » par sa base, va disparaître. C'est le moment de la reproduction de beaucoup d'espèces de la sous-strate « coralligène » : Bryozoaires en avril-mai d'après Gautier, *Alcyonium* (*Parerythropodium*) *coralloïdes* en juin d'après Bourdillon, etc. Mais le retour à une luminosité moyenne plus intense a déjà prononcé la condamnation des espèces de cette sous-strate « coralligène » : les spores et les larves émises au printemps subiront, après leur fixation, une très forte mortalité et les individus subsistants végéteront, sans s'accroître appréciablement, jusqu'à l'hiver suivant.

Le développement maximum de chacun des deux peuplements est donc nettement postérieur à la période optimale des conditions du milieu, alors que, par contre, le début de l'activité de chacun de ces peuplements coïncide avec cette période optimale des conditions du milieu.

Les deux peuplements « précoralligène » et « coralligène » ne sont pas obligatoirement impliqués dans un cycle saisonnier, le premier persistant toute l'année là où l'éclairement n'est jamais suffisamment diffus, le second persistant également toute l'année sous les surplombs et grottes, même très superficiels, ce qui exclut par ailleurs toute influence primordiale de la température. Le peuplement « précoralligène » précède, d'autre part, dans la quasi-totalité des cas, l'installation du peuplement « coralligène », beaucoup plus exigeant quant aux conditions de milieu : ceci semble dû au fait que la strate modérément élevée « précoralligène » crée, en dessous d'elle, des conditions de micromilieu particulièrement favorables à l'établissement d'une sous-strate « coralligène ». J'ai ainsi remarqué que les surfaces nues de blocs du « coralligène » profond retournés sur place par les filets des pêcheurs se recouvrent du peuplement « précoralligène », sous lequel s'installe, seulement ensuite, le peuplement « coralligène ». Par ailleurs, lorsque le « coralligène » est anciennement établi et non soumis à une détérioration saisonnière, il y a établissement d'une dominance en Invertébrés concrétionnants au détriment des Algues calcaires; ceci est très visible sur des fragments de corniches « coralligènes » concrétionnées draguées aux Canonniers de la Ciotat : la face supérieure des corniches subit les détériorations saisonnières et le concrétionnement est à dominance algale, alors que la face inférieure, toujours soumise à une très faible luminosité, montre un concrétionnement à dominance animale.

Il s'agit donc bien là de deux biocœnoses parfaitement distinctes, et non de modifications saisonnières d'une unique biocœnose comme c'est le cas pour les « faciès saisonniers » des associations végétales terrestres.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse du glutathion et du cystéinylglycocolle par les enzymes solubles du foie de Rat.* Note de M. **James W. Holleman**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les enzymes solubles du foie de Rat catalysent la synthèse du glutathion à partir des acides aminés constituants, avec formation simultanée du dipeptide cystéinylglycocolle.

Dans leur étude de la synthèse enzymatique du glutathion par des extraits de poudre acétonique de foie de Pigeon, Snoke et Bloch [1] ont apporté plusieurs arguments en faveur de l'existence d'un stade intermédiaire représenté par le dipeptide γ-glutamylcystéine; ils ont au contraire écarté l'éventualité d'un passage par le cystéinylglycocolle. Nous rapportons aujourd'hui les constatations différentes que nous avons faites au cours d'expériences sur la synthèse peptidique.

Les foies de Rat sont broyés dans un homogénéiseur type Potter-Elvehjem, en présence d'une solution de phosphates alcalins et de sulfate de magnésium de pH 6,9 et de pression osmotique voisine de celle du contenu cellulaire. Les mitochondries et les microsomes sont éliminés par centrifugation et le liquide surnageant, contenant les enzymes solubles, est additionné d'adénosine-triphosphate (0,002 M), d'acide fumarique ou de glycérophosphate (0,01 M), et des différents acides aminés (0,004 M); la dilution finale du « suc cellulaire » est de 1/50. Après incubation à 37,5° C pendant des temps variables, on déprotéinise par l'acide trichloracétique à 10 %, on passe le filtrat sur colonne d'échangeur de cations (Permutite 50 ou Amberlite IR 120, tamis 160-180) et on déplace les acides aminés et peptides par l'ammoniaque 0,5 N; la solution obtenue est concentrée sous pression réduite, le résidu repris par l'eau et chromatographié sur papier dans les solvants butanol acétique et phénol (NH_3).

Après incubation pendant 40 à 60 mn en présence d'acide glutamique, de cystéine et de glycocolle, on voit apparaître sur les chromatogrammes :

1° une tache « anormale » de R_F = 0,08 à 0,10 dans le butanol acétique et 0,05 dans le phénol (NH_3); après récupération et hydrolyse, on observe deux taches équivalentes de cystéine et de glycocolle; lorsque l'hydrolyse est précédée d'une désamination par l'acide nitreux, la tache de glycocolle apparaît seule : il s'agit donc du dipeptide cystéinylglycocolle;

2° une traînée fluorescente au niveau de la cystéine; après récupération et hydrolyse, le chromatogramme présente les trois taches de l'acide

---

(1) *J. Biol. Chem.*, 199, 1952, p. 407.

glutamique, de la cystéine et du glycocolle; il s'agit évidemment du glutathion.

Des observations analogues ont été faites après des incubations plus longues (180 mn). De même, en présence de cystéine et de glycocolle et en l'absence d'acide glutamique, on constate encore l'apparition de cystéinylglycocolle, mais non de glutathion, tandis qu'en présence de cystéine et d'acide glutamique seuls, il ne nous a pas été possible de déceler la formation de γ-glutamylcystéine. Enfin, nous avons vérifié que notre préparation enzymatique n'hydrolysait pas le glutathion.

Ces constatations conduisent à envisager la formation intermédiaire du dipeptide cystéinylglycocolle au cours de la synthèse du glutathion par les enzymes solubles du foie de Rat. Nos résultats sont différents de ceux de Snoke et Bloch, mais n'affectent nullement les conclusions de ces auteurs, car les conditions expérimentales ne sont pas du tout les mêmes dans les deux cas. Ces divergences font ressortir la complexité du problème de la synthèse biologique du glutathion.

PHYSIOLOGIE MICROBIENNE. — *Sur le mode d'action du benzimidazole sur la levure*. Note (*) de M. **Piotr P. Slonimski**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La synthèse adaptative des enzymes respiratoires par la levure non proliférante et la croissance de la levure sont inhibées de façon analogue par le benzimidazole. La paroi cellulaire est imperméable à la molécule dissociée de l'inhibiteur. L'inhibition est levée par l'abaissement du pH qui provoque la libération de l'inhibiteur fixé par les cellules. Les purines sont sans action.

On sait depuis une dizaine d'années que le benzimidazole (BZI) est un puissant inhibiteur de plusieurs processus physiologiques. Il inhibe la croissance de diverses bactéries [1], [2], de la levure [1], des virus [3], arrête la biosynthèse de la nitratase [4], le développement des œufs de Grenouille [5] et provoque l'anesthésie chez le Chien [1]. A la suite des travaux de D. W. Wolley [1] et de I. M. Klotz et M. Mellody [2], on admet généralement que le BZI agit principalement en tant qu'antimétabolite en se substituant dans le métabolisme à ses analogues structuraux normaux, l'adénine ou la guanine. Cette hypothèse

(*) Séance du 15 mars 1954.

(1) *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 225.

(2) *J. Bacter.*, 56, 1948, p. 253.

(3) R. L. Thompson et al., *J. Immunol.*, 65, 1950, p. 529.

(4) M. R. Pollock, *IVe Intern. Congr. Microbiol. Copenhague*, 1947, p. 371.

(5) J. Brachet, *Cold Spring Harbor Symp.*, 12, 1947, p. 18.

est fondée sur la grande ressemblance structurale entre le BZI et les purines, d'une part, et, d'autre part, sur des observations d'après lesquelles le sulfate d'adénine ou le chlorhydrate de guanine suppriment compétitivement l'inhibition de la croissance de la levure produite par le BZI ([1]).

Au cours de recherches poursuivies sur le rôle des acides nucléiques dans l'adaptation enzymatique, nous avons étudié l'action du BZI. Les résultats de cette étude se sont montrés contraires à l'interprétation « antimétabolique » et il nous a paru utile de reprendre les expériences qui sont à la base de cette hypothèse ([1]).

Adaptation respiratoire de la levure. (*Saccharomyces cervisiæ*, souche diploide « Yeast Foam »). Elle consiste dans la synthèse, induite par l'O_2, des enzymes respiratoires (cytochrome oxydase, cytochromes *a*, *b* et *c*, *cf* ([6]) et a été suivie sur des suspensions de cellules non-proliférantes, en absence d'azote exogène.

Le BZI inhibe cette adaptation. A pH 6,3 la concentration du BZI qui produit une inhibition de 50 % est de 3.10^{-3} M, et le degré d'inhibition est une fonction linéaire de la concentration. Le degré d'inhibition dépend du pH du milieu, et les deux courbes, celle de l'inhibition en fonction du pH et celle de la dissociation du BZI (mesurée par électrotitration) en fonction du pH sont superposables. Enfin, l'inhibition peut être totalement reversée plusieurs heures après sont établissement : il suffit d'abaisser le pH á 4 (ce qui n'influe pas sur la vitesse de l'adaptation du témoin) pour que la synthèse de la cytochrome oxydase reprenne. Cependant l'adénine ou la guanine sont sans effet sur l'inhibition provoquée par le BZI. Il résulte de l'ensemble de ces observations que seule la molécule non ionisé de BZI (pK'_{A_1} 5,3) est active. Une interprétation simple s'impose, celle de la non perméabilité de la paroi cellulaire à la molécule chargée. Les dosages spectrophotométriques du BZI restant dans la solution montrent qu'il en est bien ainsi : la levure retient au moins dix fois plus d'inhibiteur à pH 8 qu'à pH 3 ; l'inhibiteur, retenu par les cellules à pH élevé, en est libéré immédiatement après l'abaissement du pH.

Croissance de la levure. — Elle a été suivie dans le milieu synthétique de Woolley ([1]). Les résultats sont tout à fait semblables à ceux relatifs à l'adaptation respiratoire. Les ions H^+ sont antagonistes de l'action du BZI, et les purines sont sans effet sur l'inhibition. Il est cependant facile de reproduire les réversions obtenues originellement avec les sels des purines ([1]). Il suffit pour cela d'employer un milieu dont le pouvoir tampon est très faible et un sel *acide* d'adénine, par exemple. Ce n'est cependant pas l'adénine qui agit : en effet l'addition de HCl produit le même résultat.

Les résultats de quelques expériences sont donnés par le tableau.

([6]) P. Slonimski, *Formation des enzymes respiratoires chez la levure*, 1953, Masson, Paris.

Action du benzimidazole (BZI) sur l'adaptation respiratoire de la levure.

Suspension additionnée de (*).	pH. initial.	Vitesse d'adaptation — $mm^3 O_2/h^2/mg$ ps.	inhibition (%).
—	6,35	15,2	—
HCl..........	3,85	16,0	—
Adénine SO_4 5,5..........	6,30	17,7	—
BZI 6,9..........	6,38	2,0	87
BZI 6,9 + HCl..........	3,95	15,8	1
BZI 6,9 + adénine SO_4 5,5..........	6,30	2,9	84

Action du benzimidazole (BZI) sur la croissance de la levure.

Milieu additionné de (*).	pH. initial.	Croissance après 30 h — mg ps/cm³.	inhibition (%)
(1) —	6,90	1,29	—
(2) tampon maléate 0,1 M..........	6,98	1,31	—
(1) + BZI 5,2..........	6,60	0,03	98
(2) + BZI 5,2..........	6,82	0,01	99
(1) + BZI 5,2 + adénine SO_4 2,5 *acide* ...	5,90	0,77	40
(1) + BZI 5,2 + HCl..........	5,08	1,06	18
(2) + BZI 5,2 + adénine SO_4 2,5..........	6,89	0,01	99
(2) + BZI 5,2 + guanine HCl 0,5	6,64	0,03	98

(*) Sauf dans le cas du maléate, les chiffres indiquent la concentration $\times 10^{-3}$ M.

L'analyse des données de la littérature montre que les seuls résultats susceptibles d'appuyer l'hypothèse « antimétabolique » du mode d'action du BZI ([1]), ([2]) ne résistent pas à la critique. Ils sont, en effet, explicables par l'action non spécifique de l'abaissement du pH dû à l'emploi des sels acides d'aminopurines ([1]) ou de l'acide nucléique ([2]). Il nous semble donc permis de conclure qu'aucune preuve expérimentale n'a été jusqu'à présent apportée en faveur de l'hypothèse antimétabolique. Le véritable mode d'action du benzimidazole demeure inconnu.

IMMUNOLOGIE. — *Les premiers résultats de la vaccination antiaphteuse au Brésil par la méthode de André Thomas.* Note (*) de MM. **Celso Rodrigues** et **Eudoro Villela**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons appliqué au veau métis Zébu la méthode de André Thomas pour la production d'une grande quantité du virus de la fièvre aphteuse avec prélèvement du virus d'embryome au stade IA. Les vaccins monovalents et trivalents, soit liquides, soit lyophilisés préparés, avec ce virus d'embryome, protègent efficacement les bovins contre la fièvre aphteuse.

(*) Séance du 15 mars 1954.

La démonstration de la production en grande quantité du virus de la fièvre aphteuse par culture sur embryome électif développé chez la Vache [1], de même que la démonstration de la vaccination antiaphteuse à partir du virus ainsi obtenu, ont été établies au Brésil en 1951, à titre expérimental par André Thomas sous l'égide de l'Institut de Biophysique (Professeur Carlos Chagas) et du Laboratoire de la fièvre aphteuse de l'État (Docteur Cid Tavora). La vaccination antiaphteuse a été entreprise dans la nature, par ce procédé, en 1953, à la suite d'une nouvelle mise au point permettant d'individualiser le stade optimum de prélèvement du virus aphteux d'embryome, pour la préparation des vaccins (*stade précoce* I A) [2].

1. *Production du virus aphteux.* — Nous avons appliqué systématiquement à des veaux métis Zébu, la méthode de culture du virus aphteux sur embryome électif géant. Dans de telles conditions, une implantation sous-cutanée correspondant à 2,5 kg de pulpe de tissus épithéliaux de fœtus Zébu, nous permet d'obtenir, chez le Veau de 80 kg en moyenne, dans un délai de trois jours et demi environ, 4 000 g de matière virulente brute par animal (52 implantations). Nous confirmons que ce virus atteint, dans les conditions normales, un taux de virulence de 10^{-6} au stade IA, par titrage sur langue de veau métis Zébu, et un bon pouvoir antigénique; il est bactériologiquement aseptique. Nous produisons de la sorte les variétés O, A et C sans modification de leur spécificité.

2. *Vaccination antiaphteuse.* — Les vaccinations ont porté sur deux types de vaccins préparés avec le virus d'embryome. D'une part, des vaccins du type Waldmann monovalents et trivalents (O, A, C), dans lesquels les virus (0,15 g par variante) sont adsorbés sur alumine puis atténués par la formaldéhyde (0,2 ‰); la dose vaccinante est de 5 cm^3 par voie sous-cutanée. D'autre part, des vaccins secs monovalents et trivalents du type André Thomas, où l'extrait virulent (0,15 g par variante) est lyophilisé après atténuation; la dose vaccinante se dissout instantanément avant l'emploi dans 2 à 5 cm^3 d'eau distillée, elle est injectée par voie sous-cutanée. L'immunisation dure une quinzaine de jours, comme dans les conditions classiques.

Les vaccinations ont été faites au laboratoire et dans la nature. Au laboratoire, l'immunité des bovins vaccinés par les vaccins à l'alumine ou par les vaccins secs a été éprouvée par injection dans la muqueuse linguale en deux points, de virus très virulents provenant d'aphtes (souches O, A, C, de l'Institut de Biologie animale); des bovins témoins non vaccinés ont subi la même épreuve. Nous avons fait cinq séries d'expériences de vacci-

---

(1) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 518.
(2) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1186.

nation selon diverses modalités. Dans l'ensemble, l'immunité des animaux vaccinés a été satisfaisante. Signalons, notamment, que dans une de nos séries avec le vaccin sec trivalent, les bovins vaccinés ont résisté à des épreuves aussi extraordinairement sévères que l'injection intralinguale de 100 000 doses infectieuses; ils ont présenté une maladie atténuée et se sont rétablis rapidement (sauf dans le cas d'un animal atteint de dyssenterie). Les trois témoins de cette série ont fait une fièvre aphteuse généralisée grave (virus A et O), ou mortelle en 36 h (virus C).

Nous résumons, dans cette Note, notre première campagne de vaccination antiaphteuse dans la nature, nous réservant de publier ultérieurement l'ensemble détaillé des résultats de nos autres campagnes. Dans un élevage de 3 200 bovins, dans l'État de Mato Grosso, 2 000 têtes ont été vaccinées par le vaccin trivalent à l'alumine fait avec le virus d'embryome, tandis que 1200 têtes ne recevaient aucune vaccination. Après un délai de 15 à 17 jours, 900 têtes provenant d'une région où sévissait la fièvre aphteuse, et dont beaucoup étaient déjà atteintes ont été introduites dans cet élevage. Quelques jours après, la fièvre aphteuse a commencé à se déclarer chez des animaux du lot non vacciné; la vaccination a été pratiquée alors chez les animaux encore indemnes parmi les témoins, ce qui a limité les dégâts. *Le résultat final est que pas une des* 2 000 *têtes vaccinées en temps opportun et laissées dans les conditions d'infection naturelle n'a eu la fièvre aphteuse.* Il s'agissait d'une infection à virus C d'après vérification faite par l'Institut Biologique de São Paulo (Docteur Adolpho Penha).

Le virus aphteux d'embryome, prélevé au stade I A, nous permet donc de préparer dans des conditions de rendement, de simplicité et de sûreté biologique qui dépassent de loin celles des méthodes classiques, des vaccins antiaphteux monovalents et trivalents, soit liquides et adsorbés sur alumine, soit secs, qui laissent prévoir une protection efficace des bovins contre la fièvre aphteuse.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 26 février 1951.)

Note présentée le même jour, de MM. *Henry Gault* et *Jacques Champion*, Synthèses de dérivés imidiques et amidique cycliques de la série succinique :

Page 851, 7e ligne et page 852, 16e et 22e ligne, *au lieu de* ester Δ-2 méthyl-2 pyrrolidone-5 carboxylique-3, *lire* ester Δ-2 méthyl-2 pyrrolone-5 carboxylique-3.

(*Comptes rendus* du 4 janvier 1954.)

Note présentée le 21 décembre 1953, de Mlle *Michèle Neuilly*, Sur la multiplicité des bandes d'absorption infrarouge d'alcools et d'acides aliphatiques provoquée par le passage de l'état liquide à l'état solide :

Page 65, 2e ligne du titre, *au lieu de* passage de l'état solide à l'état liquide, *lire* passage de l'état liquide à l'état solide.

(*Comptes rendus* du 15 février 1954.)

Note présentée le 8 février 1954, de MM. *Frédéric Montariol*, *Robert Reich*, *Philippe Albert* et *Georges Chaudron*, Sur l'application de la méthode de la zone fondue pour obtenir une purification très poussée de l'aluminium :

Page 817, 5e ligne, *au lieu de* 20° C, *lire* — 20° C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1954.

(*suite et fin*).

Koninklijk Nederlands meteorologisch institut 1854-1954. S. Gravenhage, Staatsdrukkerij en Uitgeverijbedrijf, 1954; 1 vol. 27 cm.

Consiglio nazionale delle ricerche. XXXII. Fiera di Milano, Campionaria internazionale. *Journées de la science, 4e session, Milan* 12-17 *avril* 1954. *Symposium d'électronique et télévision*, organisé par le Conseil national des recherches d'Italie à l'occasion de la XXXIIe Foire de Milan. *Programme préliminaire*. Roma, Consiglio nazionale *delle ricerche*, 1954; 1 fasc. 21 cm.

Du pithécanthrope à l'homme actuel, par Léon Moret. Extrait du *Bulletin* nº 230-231-232 de la *Société dauphinoise d'ethnologie et d'archéologie*. Grenoble, Imprimerie F. Eymond, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Quelques rencontres de la géologie avec les sciences physiques et chimiques, par Léon Moret. Extrait de la *Revue savoisienne*, 2e sem., 1952; 1 fasc. 24 cm.

Deux précurseurs méconnus de la géologie alpine : Déodat Dolomieu, père des Dolomites (1750-1801) *et Louis Rendu, ancêtre de la glaciologie* (1789-1859), par Léon Moret. Extrait des *Travaux du laboratoire de géologie de l'Université de Grenoble*. T. XXX, 1952; 1 fasc. 25 cm.

Association française de normalisation. *Document didactique sur les tolérances et ajustements*. Paris, AFFNOR, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Aufgaben und Lehrsätze aus der analysis, von George Pólya und G. Szegö. Erster und Zweiter Band. Zweite Auflage. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1954; 2 vol. 23,5 cm.

Université Saint-Joseph-de-Beyrouth. *La flore du Djebel Druze*, par Paul Mouterde. Ouvrage publié avec le concours de l'UNESCO au titre du Comité consultatif de recherches sur la zone aride. Paris, Paul Lechevalier, 1953; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. Humbert).

La ramie. Études morphologique et taxonomique en vue de la sélection, par H. Rabéchault. Colombes, J. Desseaux, 1951; 1 vol. 27 cm (présenté par M. H. Humbert).

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *Essai sur la convection naturelle*, par Pierre Vernotte. Paris, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1953; 1 vol. 27 cm.

Sylvestre-François Lacroix (1765-1843), *mathématicien, professeur et historien des sciences*, par René Taton, in *Actes du Septième Congrès international d'histoire des sciences*, Jérusalem, août 1953; 1 feuillet 24 cm.

Jubilé scientifique de Louis Fage, membre de l'Institut, professeur au Muséum national d'histoire naturelle et à l'Institut océanographique, *célébré au Muséum le 27 octobre* 1953. Abbeville, Imprimerie F. Paillart, 1954; 1 fasc. 23,5 cm.

